

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Građevinski fakultet Osijek

Tamara Dadić

Pronos nitrata u uvjetima automorfnih i
hidromorfnih tala na primjeru sliva rijeke
Vuke

Doktorska disertacija

Osijek, 2016.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku

Građevinski fakultet Osijek

Tamara Dadić

Pronos nitrata u uvjetima automorfnih i
hidromorfnih tala na primjeru sliva rijeke
Vuke

Doktorska disertacija

Osijek, 2016.

University Josip Juraj Strossmayer of Osijek

Faculty of Civil Engineering Osijek

Tamara Dadić

Nitrate transport in conditions of automorph
and hydromorphic soils in the Vuka River
catchment area

Doctoral thesis

Osijek, 2016.

Doktorski rad

**PRONOS NITRATA U UVJETIMA AUTOMORFNIH I HIDROMORFNIH TALA NA
PRIMJERU SLIVA RIJEKE VUKE**

PODATCI O DOKTORSKOM RADU:

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Građevinarstvo
Znanstvena grana: Hidrotehnika
Mentor: prof.dr.sc. Lidija Tadić, dipl.ing.građ.

POSTUPAK OCJENE I OBRANA:

Povjerenstvo za prihvatanje teme doktorske disertacije:

izv. prof.dr.sc. Marija Šperac, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Osijek, predsjednica
prof.dr.sc. Lidija Tadić, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Osijek, mentorica i član
prof.dr.sc. Neven Kuspilić, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Zagreb, član

Povjerenstvo imenovano na 170. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća održanoj 15. prosinca 2016.

Povjerenstvo za ocjenu doktorske disertacije:

izv. prof.dr.sc. Marija Šperac, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Osijek, predsjednica
prof.dr.sc. Lidija Tadić, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Osijek, mentorica i član
prof.dr.sc. Neven Kuspilić, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Zagreb, član

Povjerenstvo imenovano na 175. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća održanoj 5. srpnja 2016.

Povjerenstvo za obranu doktorske disertacije:

izv. prof.dr.sc. Marija Šperac, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Osijek, predsjednica
prof.dr.sc. Lidija Tadić, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Osijek, mentorica i član
prof.dr.sc. Neven Kuspilić, dipl.ing.građ., Građevinski fakultet Zagreb, član

Povjerenstvo imenovano na 177. redovitoj sjednici Fakultetskog vijeća održanoj 30. rujna 2016.

Mjesto i datum obrane: Građevinski fakultet Osijek, 11. listopada 2016.

BIBLIOGRAFSKI PODATCI:

Broj stranica: 157

Broj slika: 99

Broj tablica: 22

Broj literaturnih navoda: 130

Broj priloga: 3

PODATCI O MENTORICI

Prof.dr.sc. Lidija Tadić rođena je 3. lipnja 1962. godine u Osijeku gdje je završila osnovno i srednje obrazovanje. Diplomirala je na hidrotehničkom smjeru Građevinskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu 1986. godine. Od 1986. do 1992. godine radi u JVP "Vuka" kao projektant i samostalni projektant na poslovima projektiranja sustava za površinsku i podzemnu odvodnju te hidrotehničkih građevina. Tijekom 1989. godine polazila je međunarodni specijalistički poslijediplomski studij "International Course on Land Drainage" u Nizozemskoj u trajanju od 4 mjeseca.

Od 1992. godine do danas radi na Građevinskom fakultetu Sveučilišta J.J. Strossmayera u Osijeku. Magistrirala je na Građevinskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu 12. veljače 1996. godine s temom Kontrola stanja i efekata podzemne odvodnje na slivu Karašice i Vučice.

Doktorsku disertaciju naziva Analiza indikatora relevantnih za održivo gospodarenje vodama sliva Karašice i Vučice obranila je 23. svibnja 2001. godine na istom fakultetu. Dobitnica je godišnjih nagrada Hrvatskih voda za najbolji magistarski rad, 1998. godine i najbolji doktorski rad 2001. godine za doprinos istraživanju voda i vodnog gospodarstva.

Izbor u znanstveno nastavno zvanje docenta ostvarila je 12. ožujka 2002. godine i od tada je nositeljica više kolegija iz područja hidrotehnike na preddiplomskom i diplomskom sveučilišnom studiju. Izbor u znanstveno nastavno zvanje izvanredne profesorice ostvaren je 21. ožujka 2006. godine.

Od 2002. do 2008. godine obavljala je funkciju predstojnice Zavoda za hidrotehniku i zaštitu okoliša. Posljednjih godina aktivno sudjeluje na izradi novih nastavnih programa preddiplomskog, diplomskog i poslijediplomskog studija na Građevinskom fakultetu Osijek i ustrojstvu hidrauličkog laboratorija na istom Fakultetu koji je započeo s radom 2005. godine. Također je članica više odbora na Fakultetu. Tijekom dva mandata obavljala je funkciju prodekanice za nastavu i studente Građevinskog fakulteta Osijek. Od 2016. godine članica Nacionalnog vijeća za vode Republike Hrvatske i predstojnica Zavoda za hidrotehniku i zaštitu okoliša. Izbor u znanstveno nastavno zvanje redovite profesorice ostvaren je 30. rujna 2016. godine.

Objavila je preko 50 znanstvenih i stručnih radova na domaćim i međunarodnim konferencijama te u časopisima kao i osam poglavlja u knjigama. Od 1996. do danas sudjelovala je, kao suradnik, u više znanstvenih projekata.

Članica je Hrvatskog hidrološkog društva, Hrvatskog društva za odvodnju i navodnjavanje, te Hrvatske komore arhitekata i inženjera u graditeljstvu.

Mami i tati

Zahvala

Za izradu doktorske disertacije najveću zahvalnost dugujem profesorici Tadić koja mi je bila mentorica, i to u najljepšem smislu te riječi, od završnog i diplomskog pa sve do doktorskog rada. Nadam se da će to ostati i dalje.

Veliku zahvalu dugujem i Mariju Spajiću iz Hrvatskih voda za održavanje pokusne dionice kanala, gospodinu Rebiću za dopuštenje i blagoslov za provedbu terenskih mjerenja oko poljoprivrednih parcela pod vlasništvom Novog Agrara d.o.o. te Mariji Nujić za laboratorijsku analizu uzoraka vode koja mi je, zahvaljujući nitratima, postala prava prijateljica.

Hvala mom Draženu na pomoći oko slika, ali najviše na silnoj potpori, strpljenju i ljubavi. Neizmjernu zahvalnost dugujem sestri i roditeljima kojima je doktorat i posvećen. Tati se dodatno zahvaljujem na pomoći oko izrade mjerne opreme. Njegovoj domišljatosti i umijeću nema kraja. Hvala mojim prijateljicama i kolegama na potpori, razumijevanju i na društvu uz kavu.

I na kraju, hvala i dragim članovima komisije na prijedlozima i komentarima.

Sažetak

Podzemne vode predstavljaju vrlo važan izvor vode, ali i osjetljiv sustav podložen različitim onečišćenjima. Među svim onečišćenjima koja mogu utjecati na kvalitetu podzemnih voda, posebno se ističu nitrati zbog svoje učestalosti i rasprostranjenosti. Osim toga, njihova prisutnost u podzemnim vodama izaziva značajan problem zbog negativnog utjecaja na ljudsko zdravlje zato što mogu uzrokovati pojavu različitih bolesti uslijed konzumiranja vode s povećanom koncentracijom nitrata, a u okolišu izazivaju eutrofikaciju. Nitrati nastaju procesima razlaganja dušika i njegovih spojeva, a u podzemnu vodu dospijevaju najčešće poljoprivrednim aktivnostima. Na pronos nitrata utječu brojni čimbenici kao što su vrsta i sastav tla, oborine, poljoprivredne aktivnosti, pokrov tla i sl.

Kako bi se analizirao problem pronosa nitrata, odabran je sliv rijeke Vuke zbog velikog udjela poljoprivredne proizvodnje, ali i zbog toga što je dio sliva proglašen ranjivim područjem na onečišćenje nitratima prema NN 130/2012. Kako na slivnom području dominiraju automorfna i hidromorfna tla, analiza pronosa nitrata ograničena je na uvjete tih vrsta tala. Pronos nitrata je definiran procesima advekcije, disperzije, sorpcije i biodegradacije, a rađen je u sklopu računalnog paketa MT3DMS u GMS programskom okruženju. Kako su za proračun adveksijsko-disperzijske jednadžbe potrebne brzine i definiran tok strujanja podzemnih voda, prvo se pomoću MODFLOW paketa za cijelo područje sliva rijeke Vuke definirao numerički 3D model strujanja podzemnih voda. Model je rađen za stacionarne uvjete unutar vegetacijskog razdoblja 2006. godine. Na takvom modelu je rađena kalibracija, a zatim i parametarska analiza koja je pokazala da najveći utjecaj na strujanje podzemnih voda ima infiltracija, koja iznosi 17% ukupnih oborina palih na slivno područje, a zatim i hidraulička vodljivost slojeva, kao i provodljivost dna vodotoka na području sliva. Najmanji utjecaj od analiziranih parametara imaju evapotranspiracija, provodljivost dna kanala i provodljivost dna akumulacije koji se nalaze na promatranom slivnom području. Takav se model prebacio iz stacionarnog u nestacionarne uvjete tako što su modelu pridodani vodostaji i protoci svih rijeka i kanala koji se nalaze na slivnom području, kao i vrijednosti infiltracije i evapotranspiracije za razdoblje od 2006. do 2015. godine. Rezultati dobiveni takvim modelom za lipanj 2014. godine korišteni su kao ulaz za model pronosa nitrata zato što su tada započeta terenska mjerenja uz kanal Pumpa Orlovnjak koji je smješten na istom slivu. Mjerenja su obuhvatila određivanje razina podzemne vode i koncentracije nitrata pomoću plitkih pedoloških piezometara smještenih uz obale kanala. Dobivene koncentracije nitrata iz

piezometara koji su smješteni na lijevoj obali kanala, odmah uz poljoprivredne parcele, su korištene kao neto ulaz nitrata u model. Modelu su još pridodane i početne vrijednosti nitrata izmjerene na nekoliko lokacija na slivu 2014. godine. Nakon kalibracije rađena je parametarska analiza i takvog modela koja je pokazala da najveći utjecaj imaju upravo početne koncentracije nitrata. Manji utjecaj na rezultate imaju ulazne neto koncentracije nitrata, poroznost i vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda koja reflektira proces biodegradacije, odnosno u uvjetima saturiranih vodonosnika denitrifikacije.

Posljednji je model rađen kako bi se utvrdila vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda koja reflektira utjecaj denitrifikacije za uvjete vegetacije u melioracijskim kanalima u automorfnim i hidromorfnim tlima, a nastao je teleskopskom doradom mreže cijelog sliva rijeke Vuke kako bi obuhvatilo samo područje kanala na kojem su se provodila dvogodišnja terenska mjerenja. Provođenjem kalibracijskog procesa definirana je vrijednost analizirane konstante u iznosu od 0,018.

Kako bi se utvrdila povezanost i utjecaj oborina i podzemne vode na koncentraciju nitrata, detaljno su analizirani rezultati dobiveni terenskim mjerenjima. Vrijednosti koncentracije nitrata zabilježene na lijevoj obali kanala, uz koju su poljoprivredne parcele, su u 78,1% slučajeva bile veće nego one zabilježene u piezometrima na desnoj obali uz koju je prilazni put. Za tih 78,1% slučajeva, piezometri na desnoj obali kanala su pokazivali smanjenje od čak 62,5% u odnosu na lijevu obalu. Važno je napomenuti da najveća zabilježena koncentracija nitrata iznosi 43,34 mg/l. Kako se pokazala značajna razlika u dobivenim koncentracijama, posebno su analizirani nizovi koncentracija nitrata s lijeve, a posebno oni s desne strane kanala. Rađena je korelacija između oborina, nizova koncentracija nitrata i razina podzemnih voda za obje strane kanala. Osim samih nizova, uspoređivane su i njihove distribucije preko funkcije kopule. Najveća je korelacija dobivena između maksimalnih razina podzemnih voda i odgovarajućih koncentracija nitrata za desnu obalu kanala, s koeficijentom korelacije 0,706. Koristeći Normalnu kopulu, određeno je da vjerojatnost pojavljivanja koncentracije nitrata od 50 mg/l i veće u uvjetima melioracijskih kanala iznosi 10,29%.

Ključne riječi: automorfna i hidromorfna tla, nitrati, podzemne vode, slivno područje rijeke Vuke, pronos onečišćenja, melioracijski kanal, korelacija, kopula.

Abstract

Groundwater represent important source of water, but also very sensitive system susceptible to different contaminant. Because of its impact on groundwater quality, frequency and distribution, nitrate contamination is especially standing out. Increased nitrate concentration in consuming water has negative effect on human health causing different deasises. In the environment nitrate can cause occurrence of eutrophication. Nitrates occur by decomposition of nitrogen and its compounds and their presence in groundwater, in the most part, is a result of agricultural activities. Numerous factors such as type and structure of soil, precipitations, agricultural activities and land cover have impact on nitrate fate and transport.

In order of analysing problem of nitrate contamination and transport, River Vuka catchment is chosen because of significant part of agricultural fields in this area. Another reason is the fact that part of this catchment area is highly vulnerable to nitrate contamination according to document NN 130/2012. Entire catchment area is covered with automorph and hydromorphic soils, so nitrate fate and transport is restricted to conditions of these types of soil. Nitrate transport is defined with advection, dispersion, sorption and biodegradation and modeled with MT3DMS package in GMS surrounding. For calculation of advection-dispersion equation, velocities of the groundwater flow are required. For this, three dimensional numerical model of groundwater flow for entire catchment area is constructed within MODFLOW package. Model is constructed under stacionary conditions for vegetation period in year 2006. After model calibration, sensitivity analysis is performed. Results show that infiltration has the highest impact on model results. During calibration process, infiltration is determined in magnitude of 17% of total precipitations. Besides infiltration, hydraulic conductivity of soil layers and conductance of riverbed also have high impact on results. The parameters with lowest impact are rate of evapotranspiration, conductance of canals and acumulation bottoms. After calibration and sensitivity analysis, model was transformed in transient state by assignin values of water levels and observed flows for all rivers, canals and acumulation on catchment area as well as rate of evapotranspiration and infiltration for period between year 2006 and 2015. Result of groundwater flow for June 2006 was input parameter for nitrate transport model. That date was chosen because field observations near canal Pumpa Orlovnjak, wich is situated on catchment area, started at that time. During field observations, groundwater levels and nitrate concentrations were measured with shallow piezometers situated on banks of canal. Obtained nitrate concentrations from piezometers situated on the left bank of canal,

were used as recharge concentration from agriculture fields on catchment area. Besides recharge concentration, initial concentrations for year 2014 for entire observed area were incorporated in model. After simulation, calibration and sensitivity analysis were performed. Parameters with highest impact are initial concentrations, recharge concentrations, porosity and first order constant reaction rate which reflects influence of biodegradation, or in this case of confined aquifer, denitrification.

Last model covered much smaller area where field observations were undertaken, and it was constructed from larger model which covers entire catchment area. The purpose of this model was determination of first order constant reaction rate, or denitrification rate, for vegetation conditions in surface drainage canals in automorph and hydromorphic soils. During calibration process, first order constant reaction rate is determined as 0.018.

In order of determining relationship between nitrate concentrations, groundwater levels and precipitations, results obtained by field observations were analyzed in detail. Obtained nitrate concentrations from left bank of canal were greater in 78.1% cases than concentrations from piezometers situated on right bank which is next to road. In those 78.1% cases, reduction of nitrate concentration on the right side was 62.5%. The highest concentration measured during 2 year field observations is 43.34 mg/l. Because of great difference between obtained concentrations on the right and left bank of canal, two separate series were constructed and analysed. The correlation coefficients were obtained comparing data series of nitrate concentrations from right and left bank, groundwater level from the right and left bank and precipitations. Distributions of those data series were compared also using copula function. The highest correlation coefficient, 0.706, was obtained comparing highest groundwater levels and related nitrate concentrations on the right bank of canal. Using Normal copula function, probability of occurrence nitrate concentration equal or higher than 50 mg/l in groundwater surrounding canals is calculated and it is 10.29%.

Key words: automorph and hydromorphic soils, nitrate concentrations, groundwater, River Vuka catchment area, contaminant transport, surface drainage canal, correlation, copula function.

Sadržaj

1.	Uvod	1
1.1.	Onečišćenje podzemne vode nitratima	1
1.2.	Raširenost onečišćenja nitratima u svijetu	4
1.3.	Onečišćenja nitratima u Hrvatskoj	6
1.4.	Parametri koji utječu na ispiranje nitrata	8
2.	Utjecaj vegetacije na pronos onečišćenja	10
2.1.	Uvod	10
2.2.	Uloga vegetacije u biljnim uređajima za obradu otpadne vode.....	11
2.2.1.	Uklanjanje dušika i dušikovih spojeva	13
2.3.	Uloga vegetacije u zaštitnom pojasu	14
2.4.	Vegetacija u melioracijskim kanalima	16
3.	Hipoteze i ciljevi istraživanja	18
4.	Modeliranje strujanja podzemne vode i pronosa nitrata	19
4.1.	Strujanje podzemne vode.....	19
4.1.1.	Strujanje podzemne vode unutar saturirane zone.....	19
4.1.2.	Strujanje unutar nesaturirane zone tla	23
4.2.	Pronos nitrata	28
4.3.	Modeli.....	34
4.3.1.	Uvod.....	34
4.3.2.	Često korišteni računalni programi za modeliranje strujanja podzemne vode i pronosa onečišćenja.....	37
5.	Materijali i metode	41
5.1.	Uvod	41
5.2.	Opis područja istraživanja-sliv rijeke Vuke	41
5.3.	Namjena površina sliva	44
5.4.	Klimatske karakteristike područja	46

5.5.	Pedološke značajke slivnog područja	49
5.5.1.	Automorfna tla	51
5.5.2.	Hidromorfna tla	53
5.6.	Hidrogeološki uvjeti	54
5.7.	Terenska mjerenja.....	55
5.8.	Laboratorijska analiza.....	57
5.9.	Numerički model	58
5.9.1.	Konceptualni model	59
5.9.2.	Nestacionarni model strujanja podzemnih voda	67
5.9.3.	Model pronosa nitrata.....	71
5.9.4.	Konverzija modela	73
5.10.	Statističke metode	75
6.	Rezultati i rasprava.....	78
6.1.	Model stacionarnog strujanja podzemnih voda	78
6.2.	Model nestacionarnog strujanja podzemnih voda	87
6.3.	Model pronosa nitrata	90
6.4.	Konverzija modela na manje područje	104
6.5.	Terenska mjerenja.....	111
7.	Zaključci.....	134
8.	Prilozi	137
9.	Literatura	140
10.	Popis tablica	150
11.	Popis slika	152

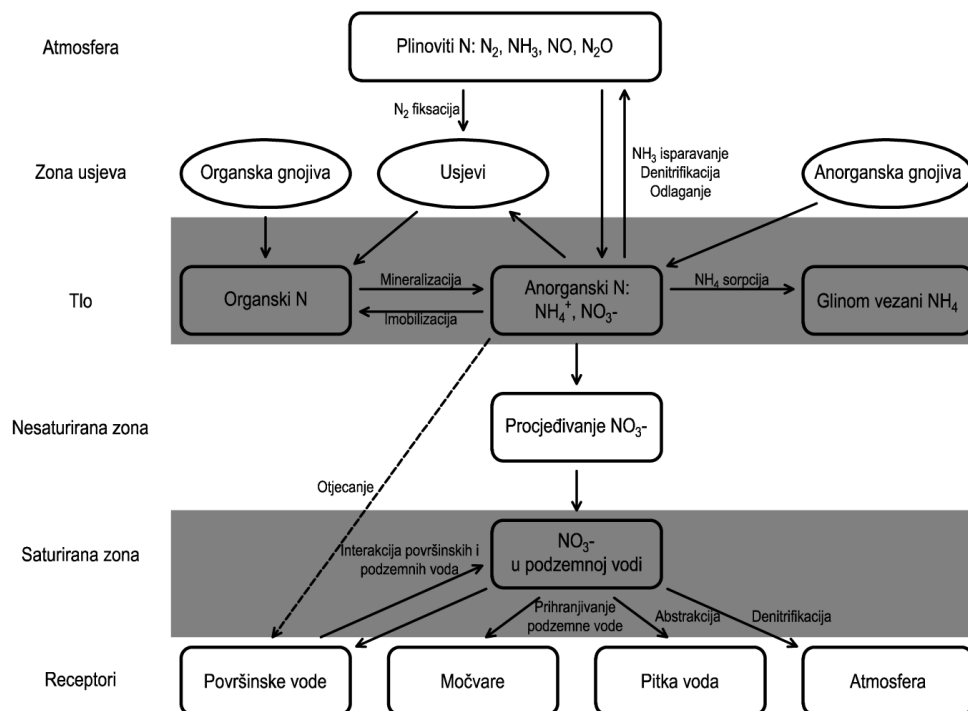
1. Uvod

1.1. Onečišćenje podzemne vode nitratima

Nitrati predstavljaju najčešće antropogeno onečišćenje podzemnih voda i često služe kao indikator kvalitete (Burton, 2007). Njihova prisutnost u podzemnim vodama izaziva značajan problem zbog negativnog utjecaja na ljudsko zdravlje i okoliš. Konzumiranje vode s povećanom koncentracijom nitrata uzrokuje kod djece i odraslih različite bolesti kao što su methemoglobinemija i rak, a u okolišu uzrokuju eutrofikaciju površinskih voda (Jiang & Somers, 2015; Wheeler et al., 2015; Filipović et al., 2013; Jovanović et al., 2008; Hooda et al., 2000; Leeds-Harrison et al., 1999). Stabilan su spoj zbog čega su postojani u tlu i vodi, a zbog malih brzina strujanja podzemne vode, predstavljaju dugotrajno opterećenje na kvalitetu podzemne vode (Rodriguez-Galiano et al., 2014).

Nastaju procesima razlaganja dušika i njegovih spojeva. U podzemnu vodu dospijevaju najčešće poljoprivrednim aktivnostima koje predstavljaju najznačajniji antropogeni izvor onečišćenja nitratima (Matiatos, 2016; Menció et al., 2016; Pisciotta et al., 2015; Peña-Haro, 2009). Već je 1970-tih godina uspostavljena jednoznačna povezanost između poljoprivrednih aktivnosti i pojave nitrata u površinskim i podzemnim vodama (Burt et al., 2008). Primjerice, u Švedskoj je od 1970-tih godina unos nitrata u more i obalnu zonu porastao za 40%, a glavni uzrok tome je poljoprivreda (Bastviken, 2006). Kako je dušik vrlo važan nutrijent za rast i razvoj biljaka, gnojiva na bazi dušika su u širokoj uporabi zbog intenziviranja prinosa uzgajanih kultura. Kada je količina primijenjenog gnojiva veća od potreba uzgajanih kultura, dolazi do ispiranja i procjeđivanja dušika i to najčešće u obliku nitrata (Chapelle et al., 2013). Nitrati u podzemne vode mogu dospjeti i iz točkastih izvora onečišćenja kao što su septičke jame, farme mlijeka i lokacije na kojima je neadekvatno zbrinut stajski gnoj (Almasri & Kaluarachchi, 2007). Osim antropogenih izvora, prisutnost nitrata u podzemnim vodama može biti i rezultat prirodnih procesa kao što su vezanje dušika iz atmosfere preko mikroorganizama te električno pražnjenje (Filipović et al., 2013; Jovanović et al., 2008). Koncentracije nitrata kao dušika veće od 3 mg/l ukazuju na antropogeno onečišćenje (Madison & Burnett, 1985). Prema nekim novijim istraživanjima, granicom antropogenog onečišćenja se može smatrati i koncentracija već i od 1 mg/l nitrata kao dušika (Spahr et al., 2010; U.S. EPA).

Najznačajniji procesi koji utječu na koncentraciju nitrata su nitrifikacija i denitrifikacija koji predstavljaju biološku oksidaciju amonijevih iona do nitrita, a zatim i nitrata, te njihovu redukciju u plinovite oblike uz djelovanje određenih bakterija (Filipović et al., 2013, Peña-Haro, 2009; Burton, 2007). Upravo je denitrifikacija primarni proces kojim se reduciraju nitrati iz podzemnih voda zbog toga što djelovanjem denitrificirajućih bakterija nitrati prelaze u dušik. Većina denitrificirajućih bakterija može preživjeti i sa i bez otopljenog kisika što ih svrstava u skupinu fakultativno anaerobnih bakterija. Upravo kada je razina kisika niska, bakterije koriste nitrata kao elektron akceptore. No, uz stvaranje aerobnih uvjeta, nitrati mogu ponovno nastati (Jovanović et al., 2008). Svi procesi koji su sastavni dio kruženja dušika su naznačeni na slici 1.1. Pregled čimbenika koji utječu na pojedinu fazu kruženja je naznačen u tablici 1.1.



Slika 1.1 Kruženje dušika u prirodi (Stuart et al., 2011)

Tablica 1.1 Popis procesa i glavnih čimbenika u procesu kruženja dušika (Jovanović et al., 2008)

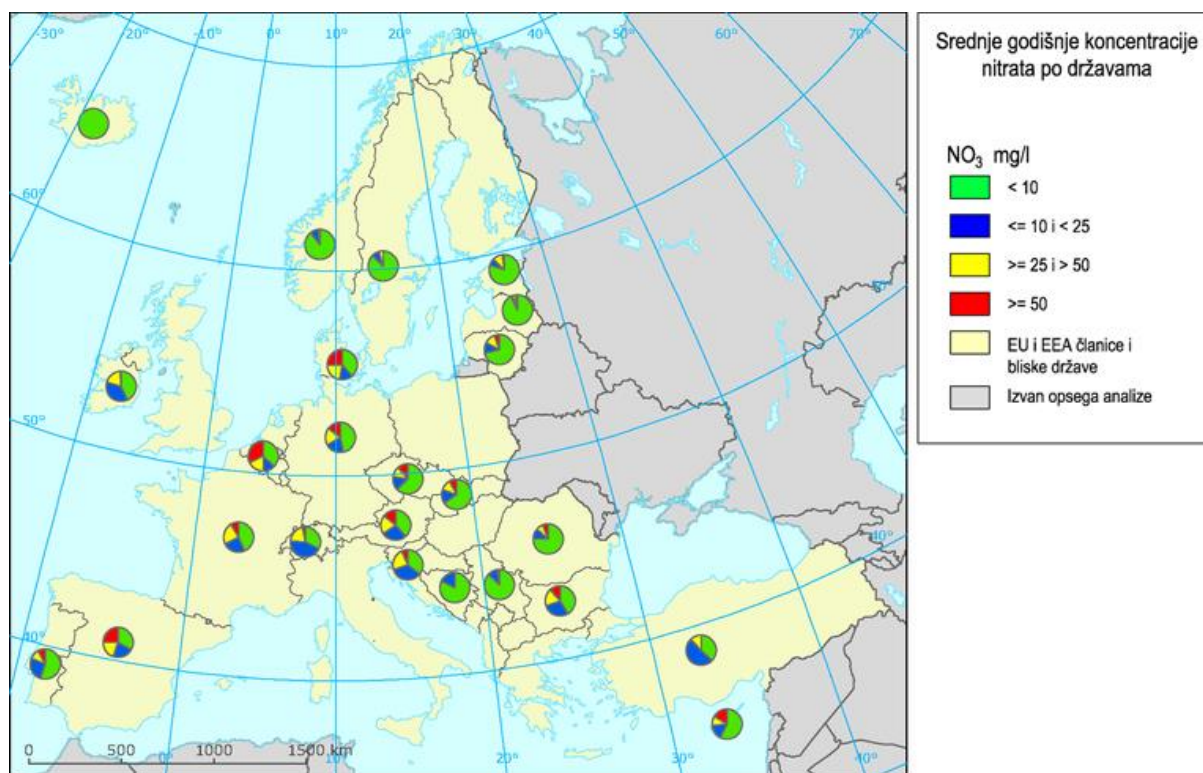
Procesi		Glavni čimbenici
Ulaz	Taloženje	Opterećenje dušikom iz različitih izvora, oborine, ljudske aktivnosti
	Biološka fiksacija	Vegetacija, mikroorganizmi, vlaga, aeracija, pH i temperatura
	Električno pražnjenje	Klimatski uvjeti
Kruženje	Apsorpcija biljaka	Oblik dušika (najpogodniji nitratni), vrsta vegetacije i stupanj razvoja, sadržaj vode u tlu
	Raspadanje/mineralizacija (amonifikacija i nitrifikacija) i imobilizacija	Kvaliteta substrata (sadržaj dušika, udio lignina), okolišni čimbenici (vlaga, aeracija, pH i temperatura) i vrsta mikroorganizama
	Apsorpcija/desorpcija	Karakteristike tla, oblik dušika i sadržaj minerala u tlu
Gubitci	Denitrifikacija	Vlaga i aeracija, pH, temperatura, redoks-oksidiacijski procesi), vrsta mikroorganizama
	Volatizacija amonijaka	Oslobađanje amonijaka blizu površine, pH, temperatura, sadržaj vlage, brzina vjetra
	Otjecanje	Opterećenje dušikom, oborine, korištenje zemljišta, pronos nanosa, sorpcija
	Procjeđivanje	Opterećenje dušikom, karakteristike tla, vrsta vegetacije, oborine ili navodnjavanje, razina podzemne vode, oblik dušika
	Gubitci žetvom	Antropogene aktivnosti

1.2. Raširenost onečišćenja nitrata u svijetu

Još prije više od dvadeset godina onečišćenje nitrata je okarakterizirano kao sveprisutno u vodonosnicima diljem svijeta s koncentracijama u porastu što je rezultiralo smanjenom kvalitetom pitke vode kao i eutrofikacijom obalnih sustava (Spalding & Exner, 1993). Prisutnost nitrata u podzemnim vodama diljem svijeta je poprimila tolike razmjere da se u literaturi naziva i eutrofikacijom podzemnih voda (Rutkoviene et al., 2005). Kako bi se doprinijelo kontroliranom unosu nitrata u podzemne vode, Europska unija i Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) odredile su maksimalnu dopuštenu koncentraciju nitrata od 50 mg/l ili 11,3 mg dušika po litri. Ta granica se podudara i s onom propisanom u Nitratnoj direktivi (91/676/EEZ) kao i u hrvatskom Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN56/2013) (nekadašnji Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće). Nitratna direktiva, koja je temeljni akt Europske unije kojim se određuje način postupanja i preventivne mjere u gnojidbi, mjerodavna je zbog toga što su poljoprivredne aktivnosti kao raspršeni izvor glavni uzrok pojave nitrata u podzemnim vodama.

Iako je maksimalna dopuštena koncentracija nitrata 50 mg/l, dokazano je da i manje vrijednosti imaju negativan učinak i na ljudsko zdravlje i na okoliš (Nolan & Kerie, 2006). Upravo iz tog razloga, Američka Agencija za zaštitu okoliša (U.S. EPA) postavila je granicu na 10 mg nitrata po litri koja označava najveću moguću koncentraciju koja ne uzrokuje negativne posljedice (<http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/nitrate.cfm>). Kako je podzemna voda pretežiti izvor vode za piće diljem svijeta, problematika prisutnosti nitrata je od velikog značaja čak i ako nije dosegnuta propisana granična vrijednost. Primjerice, čak 60% podzemnih zaliha vode u Engleskoj ima ugroženu kvalitetu zbog visoke koncentracije nitrata što ih svrstava u rizičnu kategoriju prema Okvirnoj direktivi o vodama (Zhang & Hiscock, 2011).

Prema Europskoj agenciji za okoliš (EEA) za 2008. godinu, države s najvećim koncentracijama nitrata su Belgija i Španjolska, dok je na području baltičkih država zabilježena najmanja koncentracija nitrata u podzemnim vodama (slika 1.2). Isti izvor navodi da nema dokaza bilo o porastu bilo o opadanju zabilježenih koncentracija nitrata u podzemnim vodama na području Europske unije za razdoblje od 1993. do 2001. godine, a da od ukupnog broja uzoraka, trećina premašuje maksimalnu dopuštenu koncentraciju.



Slika 1.2 Zabilježene koncentracije nitrata u podzemnim vodama zemalja Europske unije za 2008. godinu (EEA, <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/annual-average-national-groundwater-nitrate>)

Od svih nutrijenata, u podzemnim vodama Australije i Novog Zelanda, nitrati su najizraženiji (Geoscience Australia, 2010). Iako ne postoji kontinuirani monitoring podzemnih voda, prema raspoloživim podacima koncentracije nitrata kao dušika kreću se od 0,001 do 29 mg/l što znači da je na nekim lokacijama premašena maksimalno dopuštena koncentracija od 11,3 mg/l-N koja je mjerodavna i u Australiji.

U Sjedinjenim Američkim Državama, problem onečišćenja podzemnih voda nitratima je izuzetno važan zbog privatnih zdenaca koji nisu nadzirani i regulirani na razini države. Brojni vodonosnici koji opskrbljuju pitkom vodom cijele savezne države su vrlo plitki pa je veliki rizik njihovog onečišćenja nitratima jer je ono učestalije u gornjim slojevima tla. Centralni dio Sjedinjenih Američkih Država svrstava se u područja velikog rizika od nitrarnog onečišćenja (<http://water.usgs.gov/edu/nitrogen.html>).

1.3. Onečišćenja nitratima u Hrvatskoj

Vlada Republike Hrvatske proglasila je 2012. godine ranjiva područja na razini cijele države iz aspekta onečišćenja nitratima. Ranjiva područja određena su sukladno kriterijima utvrđenim člankom 55. Uredbe o standardu kakvoće voda i na temelju provedenog monitoringa voda (NN 130/2012). Na slici 1.3 vidljivo je da je Istra najvećim dijelom zahvaćena kao i sjeverozapadni dio te dio na istoku. Na tim područjima treba provesti pojačane mjere zaštite voda od onečišćenja nitratima poljoprivrednog podrijetla.



Slika 1.3 Ranjiva područja na onečišćenje nitratima na teritoriju Republike Hrvatske (NN 130/2012)

Dosada provedena istraživanja u Hrvatskoj mogu se podijeliti na istraživanja provedena na pokusnim poljima i na većim područjima kao što su županije. Kronološki su starija ona na pokusnim poljima, a provodila su se prije više od 15 godina.

Područja na kojima su se provodila istraživanja većinom se podudaraju s ranjivim područjima prikazanim na slici 1.3. Sukladno tome, većina istraživanja o kvaliteti podzemne vode na

širim područjima su pretežito rađena na sjeverozapadnim područjima, kao i na području samoborskog i zagrebačkog vodonosnika gdje je utvrđena prisutnost nitrata u podzemnoj vodi priljevnih područja svih crpilišta (Filipović et al., 2013, Nemčić-Jurec & Vadla, 2010). Istraživanjima provedenima na području Koprivničko-križevačke županije utvrđena je vrlo niska koncentracija nitrata u prirodnom ekosustavu od 4,6 mg/l, u suburbanom području od 26,5 mg/l, a na području intenzivne poljoprivredne proizvodnje koncentracija nitrata bila je najviša i iznosila je 28,7 mg/l. Na istom području je od 2002. do 2007. godine provedeno i istraživanjem u sklopu kojeg su analizirani uzorci vode iz 104 plitka zdenca. Na temelju rezultata mjerenja koncentracije nitrata, dobiveni raspon aritmetičkih sredina kretao se od 0,1 do 279,0 mg/l, a ukupna prosječna koncentracija iznosila je 41,7 mg/l. Najveća prosječna koncentracija nitrata od 53,9 mg/l izmjerena je na području Križevaca, a čak dvostruko manja na području Đurđevca, dok se koncentracija nitrata s područja Koprivnice nalazi između navedenih vrijednosti (Nemčić-Jurec & Vadla, 2010).

Među provedenim istraživanjima ističe se istraživanje provedeno na širem području Biđ polja gdje su u razdoblju od 2007. do 2011. godine analizirane koncentracije nitrata na ukupno 43 plitka i 3 duboka piezometra. Prosječne zabilježene vrijednosti nitrata kretale su se od 3,27 do 145 mg/l s tim da je najveća zabilježena koncentracija dosegla vrijednost od 212,5 mg/l (Filipović, 2012).

Ostala istraživanja su bazirana na ispitivanju parametara kvalitete podzemne vode s pokusnih poljoprivrednih parcela. Jedno od takvih je istraživanje provedeno je u Osječko-baranjskoj županiji oko Donjeg Miholjca u trajanju od dvije godine. Tijekom 1998. godine zabilježe koncentracije nitrata u podzemnoj vodi dreniranog polja kretale su se od 22,7 do 126 mg/l, a nedreniranog od 21,2 do 95,6 mg/l čime je premašena maksimalna dopuštena koncentracija (Vidaček et al., 1999).

Na području Varaždinske županije provedeno je stacionarno lizimetarsko istraživanje u razdoblju 2003. do 2006. godine na semiglejnom tlu kontrolnog polja Vinokovšćak. Zabilježene koncentracije nitrata u procjednoj vodi gravitacijskih lizimetara kretale su se u širokom rasponu od 4,30 do 225,10 mg NO₃-/l te su uglavnom prelazile maksimalnu dopuštenu koncentraciju od 50,0 mg NO₃-/l (Jungić et al., 2013).

Iz navedenog, jasno je da broj provedenih istraživanja u Hrvatskoj na temu onečišćenja nitratima nije velik, ali nije ni zanemariv. Većina je vezana uz mjerenja na kontrolnim

poljima, dok je mali broj istraživanja koja obuhvaćaju veće područje kao što je županija ili sliv.

1.4. Parametri koji utječu na ispiranje nitrata

Na koncentraciju i ispiranje nitrata, utječu brojni faktori. Neki od njih su (Filipović, 2012; Rutkoviene et al., 2005; Hooda et al., 2000): primijenjeno gnojivo, odnosno antropogene aktivnosti, procesi pretvorbe dušika, značajke tla i vodonosnih sustava, oborine, površinsko otjecanje, kretanje podzemnih voda te njihova interakcija s površinskim vodama, površinska i podzemna odvodnja i sl. Vrlo je važno definirati parametre koji utječu na koncentraciju i ispiranje nitrata kako bi se moglo utjecati na njihovo smanjenje, odnosno kako bi se mogao smanjiti njihov utjecaj na okolinu (Dadić & Tadić, 2015).

Uz vrstu i količinu korištenog gnojiva, oborine imaju najveći utjecaj na promjenu koncentracije nitrata u podzemnim vodama. Provedena su brojna istraživanja o utjecaju oborina na nitrata (Filipović, 2012; Hooda et al., 2000). Porastom količine oborina, raste i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi. No, taj se odnos mijenja pri pojavi ekstremnih oborina uslijed kojih se koncentracija nitrata smanjuje. To se događa zbog naglog povišenja razina podzemne vode pri čemu dolazi do razrjeđenja. Sličan utjecaj na promjene u koncentracijama nitrata ima i navodnjavanje. No taj se odnos može pratiti samo na kontrolnim poljima jer je teško pratiti količinu vode koja se dodaje u svrhu navodnjavanja kao i točno vrijeme kada se ta voda dodaje na većim područjima kao što su županija ili sliv.

Odnos oborina i koncentracije nitrata ovisi i o godišnjem dobu. Korelacija između ta dva parametra je izraženija tijekom ljetnih mjeseci (Rutkoviene et al., 2005). Zaključak je proizašao uspoređivanjem srednjih mjesečnih vrijednosti oborina i koncentracije nitrata opažanih tijekom 5 godina, od 1998. do 2003. godine, na području središnje Litve. Isti izvor navodi i povezanost i između oborina, nitrata i temperature zraka koja je također izraženija tijekom ljetnog razdoblja.

Kako na koncentraciju nitrata uvelike utječu gnojiva, vrijeme njihova primjenjivanja na poljoprivredne parcele održava se na godišnju promjenu njihove koncentracije. Kada će se, i u kojoj količini što koristiti, ovisi o uzgajanim kulturama. Filipović (2012) u svom istraživanju navodi da su se najviše koncentracije na ispitivanom području pojavljivale tijekom jesensko-zimskog te proljetnog razdoblja što je i odgovaralo dodanoj prihrani. Prema Rutkoviene et al. (2005) najveće koncentracije nitrata se pojavljuju tijekom ljetnog razdoblja. Istraživanjima

provedenim na području Osječko-baranjske županije oko Donjeg Miholjca (Vidaček et al., 1999.), utvrđena je najveća koncentracija nitrata u podzemnim vodama u zimskom razdoblju kada nije bilo vegetacije. Stuart et al. (2011) također tvrde da do značajnog ispiranja nitrata dolazi u jesensko-zimskom razdoblju kada su potrebe biljaka osjetno manje nego u proljeće. Stvarna veličina ispiranja ovisi o oborinama u tom razdoblju. Isti izvor tvrdi da, upravo zbog velike ovisnosti nitrata o oborinama, značajnog utjecaja imaju i klimatske promjene. Ovi rezultati se razlikuju obzirom na vrstu tla na kojoj se provodilo istraživanje, kao i na udaljenost lokacija na kojima su se uzimali uzorci podzemne vode od izvora onečišćenja koje su najčešće poljoprivredna područja. Upravo ta udaljenost, kao i brojnost poljoprivrednih parcela, ali i heterogenost uvjeta utječu na pronos nitrata na većim područjima kao što je sliv.

Osim okolišnih i antropogenih utjecaja na koncentracije nitrata, dubina i starost zdenca iz kojih se crpi voda imaju također utjecaja (Rutkoviene et al., 2005). Tako je zabilježena veća koncentracija u plićim i starijim zdencima. Koncentracija nitrata opada porastom dubine zdenca što je posljedica veće podložnosti onečišćenju nitratima gornjih slojeva tla uslijed izloženosti antropogenim utjecajima.

Na pronos i koncentraciju nitrata u slojevima tla koji su bliži površini utječe i pokrov tla. Ako je tlo pokriveno vegetacijom čiji je korijenski sustav u dodiru s podzemnom vodom, ta vegetacija koristi nutrijente, pa tako i nitrate, iz vode za rast i razvoj čime se smanjuje njihova preostala koncentracija u vodi. Utjecaj vegetacije na pronos i koncentracije nitrata bit će detaljno obrazložen u idućem poglavlju.

2. Utjecaj vegetacije na pronos onečišćenja

2.1. Uvod

Iako vegetacija ima vrlo važnu ulogu u formiranju vertikalnog profila tla, tek se u posljednjih dvadesetak godina počelo istraživati njeno značenje. Razlog leži u tome što su se zasebno promatrale podzemne vode, površinske vode i vegetacija (Lambs & Berthelot, 2002). Interakcija vegetacije i podzemne vode je izražena u oba smjera. Ovo međudjelovanje vegetacije i podzemne vode moguće je samo u podpovršinskim slojevima tla u zoni korijena ili zakorijenjivanja, odnosno, najviše do dubine od 3 metra. Razlog tome je što se do te dubine širi korijenska zona biljaka, a da bi do međudjelovanja došlo, kontakt vode u tlu i korijenja biljaka mora biti ostvaren (Dosskey et al., 2009). Što je razina podzemne vode bliže površini, to je i utjecaj vegetacije veći jer je veća interakcija korijenja i vode. Podzemna voda utječe na pojavnost vegetacije, odnosno izražen je utjecaj strujanja podzemne vode na karakteristike tla i različite biljne zajednice (Bailey, 2006). Utjecaj podzemne vode na vegetaciju može se očitovati na tri načina (Nosseto, 2009): ona može imati nepovoljan utjecaj ako je nema u količinama kojoj su biljci potrebne; ako je količina i kakvoća podzemne vode zadovoljavajuća, predstavlja važan izvor vode i nutrijenata, a ako obiluje solima, izaziva stres kod biljaka.

Kako vegetacija koristi nutrijente iz vode za rast i razvoj, pri tome smanjuje njihovu koncentraciju u vodi. Voda koja se ispire s poljoprivrednih parcela je bogata nutrijentima koji su preostali od primijenjenih gnojiva. Takva voda procjeđivanjem ili površinskim otjecanjem dolazi do melioracijskih kanala koji okružuju poljoprivredne parcele. Osim kvalitete vode (prisutnost nutrijenata), određena količina vode je uvijek prisutna jer se melioracijski kanali projektiraju na nižim točkama terena, a zbog prisutnosti vode, izražen je i rast vegetacije u njima. Stoga su ispunjeni nužni uvjeti za interakciju vegetacije i vode.

Ideja je analizirati mogu li melioracijski kanali imati ulogu poboljšanja kvalitete vode, odnosno mogu li utjecati na smanjenje koncentracije nitrata. Princip pročišćavanja vode uslijed izloženosti vegetaciji primjenjuje se kod biljnih uređaja za pročišćavanje otpadne vode, ali i kod zaštitnih pojaseva. Oba će primjera u nastavku biti opisana kako bi se dobio uvid u princip međudjelovanja vode, vegetacije i nutrijenata iz vode.

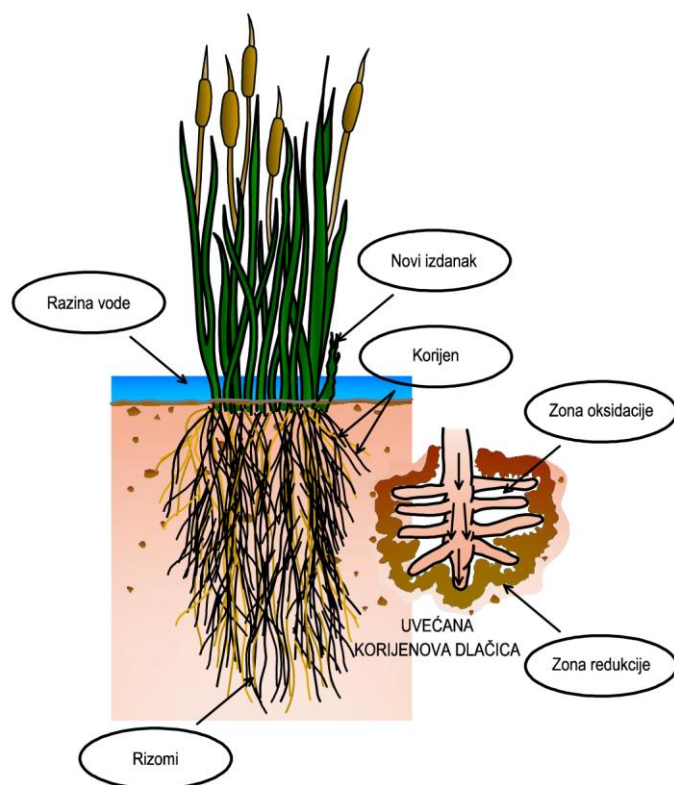
2.2. Uloga vegetacije u biljnim uređajima za obradu otpadne vode

Uz evapotranspiraciju i sadržaj vode u tlu, vegetacijske vrste, dubina korijenske zone kao i gustoća vegetacijskog sklopa utječu na koncentraciju nutrijenata u podzemnoj vodi. Biljne zajednice pozitivno utječu na proces kruženja dušika kroz unos i korištenje nutrijenata, među njima i nitrata, čime se smanjuje njihova koncentracija (Jovanović et al., 2008). Uklanjanje hranjivih tvari, nutrijenata, iz vode je dio bioloških procesa obrade otpadne vode. Osim bioloških procesa, općenito se obrada vrši i primjenom fizikalnih i kemijskih procesa. Fizikalni se baziraju na miješanju, sedimentaciji, flotaciji, filtraciji, otplinjavanju i odmuljivanju te su blisko povezani s kemijskim procesima. Sve tri vrste procesa koriste se kako na konvencionalnim uređajima za obradu otpadnih voda, tako i na biljnim uređajima. Oni su definirani kao uređaji koji su projektirani i izvedeni prema načelima funkcioniranja prirodnog močvarnog ekosustava (biljke, vodeni medij i supstrat) izvan prirodne lokacije sa svrhom pročišćavanja otpadne vode koja prolazi kroz sustav (Ružinski & Anić Vučinić, 2010). Postoji nekoliko vrsta biljnih uređaja, no svi su bazirani na principu prolaska vode kroz medij koji se sastoji od biljaka, supstrata (koji je najčešće pijesak ili šljunak) i mikroorganizama.

Vodene i močvarne biljke, odnosno makrofiti, čine važnu komponentu biljnih uređaja. Najčešće korištene vrste su trska, rogoz, uspravni ježinac, šaš, žuta perunika i sl. To je uglavnom autohtona močvarna vegetacija široke rasprostranjenosti i prilagodbe. Uloga vegetacije može se podijeliti u šest kategorija (Malus & Vouk, 2012; Ružinski & Anić Vučinić, 2010; Wetlands International, 2003):

- fizički učinak kroz stabilizaciju površine uređaja, osiguravanja uvjeta za fizičku filtraciju, zaštitu od smrzavanja te osiguranje velike površine za rast mikroorganizama. Rast i prisutnost makrofita smanjuje brzinu strujanja vode čime se omogućava sedimentacija i povećava vrijeme zadržavanja vode kako bi učinak pročišćavanja bio veći.
- Hidraulička provodljivost tla se poboljšava korijenskim sustavom biljaka koji stvaraju u tlu makropore čime se ostvaruje veća perkolacija vode. Perkolacija utječe na interakciju između biljaka i vode.

- Otpuštanje organskih spojeva kao onih na bazi ugljika kroz korijensku zonu predstavlja izvor hrane za mikroorganizme. Osim otpuštanja, značajan izvor ugljika je i biomasa koja nastaje razgradnjom biljaka.
- Rast i razvoj mikroorganizama omogućen je kroz veliku površinu korijenskog sustava na kojima se stvara biofilm koji je odgovoran za većinu procesa uključujući i uklanjanje dušika. Tako pričvršćeni mikroorganizmi su aktivniji nego oni slobodni, a i njihovim vezanjem za potopljenu čvrstu podlogu kao što su nanos i biljke nastaje spomenuti biofilm.
- Aeracija tla prijenosom kisika kroz tkivo biljke i ispuštanjem kroz korijenski sustav u rizosferu (slika 2.1) gdje se odvija aerobna razgradnja organske tvari i nitrifikacija.
- Povećanje estetske vrijednosti i pružanje staništa brojnim životinjskim vrstama.

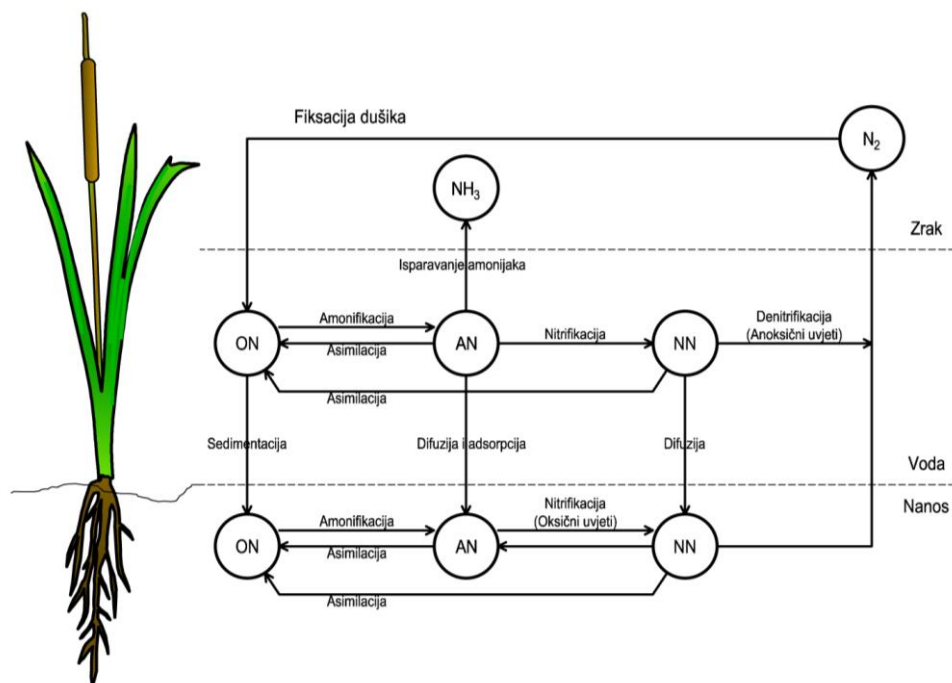


Slika 2.1 Korijenski sustav močvarnih biljaka (Wetlands International, 2003)

Iako je uloga biljaka velika, ona se većim dijelom bazira na uspostavljanju heterogenog okoliša i učinkovitog sustava, a manje na direktnom uklanjanju onečišćenja iz vode. Tako pri uklanjanju ukupnog dušika biljke imaju više fizikalnu ulogu zbog toga što mikroorganizmi koji se nalaze na korijenju više pridonose uklanjanju dušika nego proces direktne asimilacije biljkama (Ružinski & Anić Vučinić, 2010).

2.2.1. Uklanjanje dušika i dušikovitih spojeva

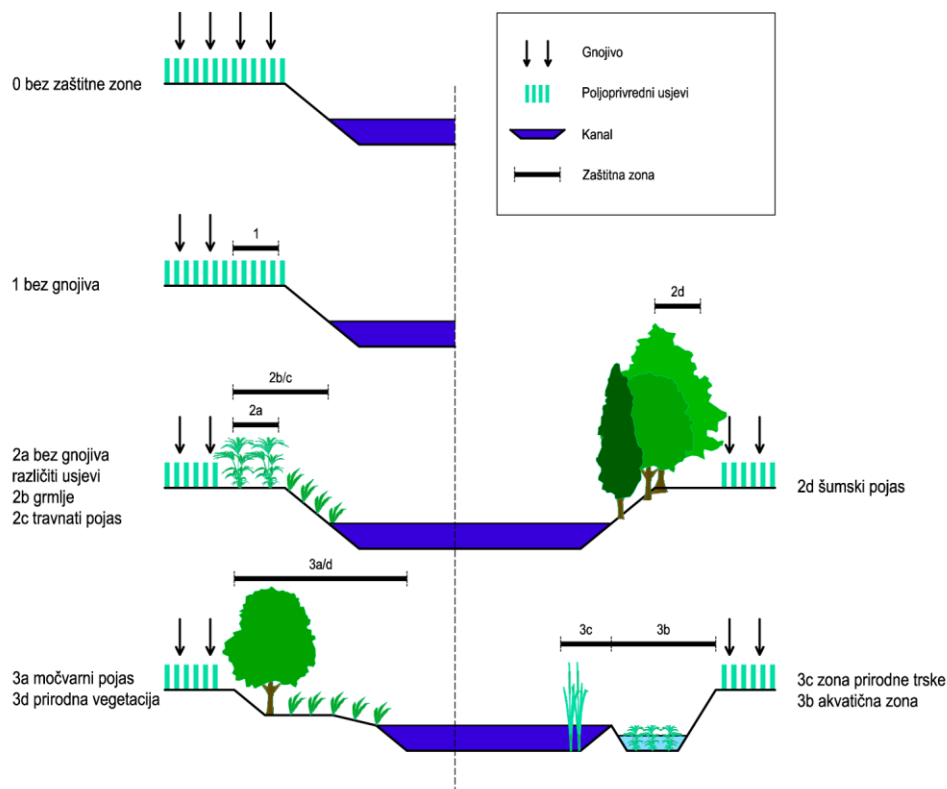
Dušikovi spojevi uvijek su prisutni u otpadnim vodama, kao i u onim vodama koje nastaju procjeđivanjem s poljoprivrednih površina uslijed primjene različitih vrsta gnojiva. Najčešći oblici dušika su amonijak, nitrati i nitriti (Capri et al., 2009; Tušar, 2009). Procesi uklanjanja koji se odvijaju u biljnim uređajima su isparavanje, nitrifikacija, denitrifikacija, fiksacija dušika, ugradnja u biljke i mikroorganizme, mineralizacija (amonifikacija), redukcija nitrata u amonijak (nitratsna amonifikacija), anaerobna oksidacija amonijaka, fragmentacija, apsorpcija, desorpcija, procjeđivanje (slika 2.2). Neki od navedenih procesa uklanjaju veći dio dušika, a ostali pretvaraju jedan oblik dušika u drugi. Osim toga, neki od procesa troše energiju, a drugi je otpuštaju koju onda mikroorganizmi koriste za rast i razvoj (Ružinski & Anić Vučinić, 2010). Na slici 2.2 shematski su prikazani spomenuti procesi.



Slika 2.2 Pojednostavljeni prikaz procesa pretvorbe dušika u biljnim uređajima (Bastviken, 2006)

2.3. Uloga vegetacije u zaštitnom pojasu

Osim u biljnim uređajima, utjecaj vegetacije na poboljšanje kvalitete vode ostvaruje se i u zaštitnim pojasevima. Oni predstavljaju priobalne vegetacijske filter zone smještene između poljoprivrednih polja i prirodnih vodotoka ili umjetnih kanala sa ciljem poboljšanja kvalitete vode (Borin et al., 2010). Kako je onečišćenje koje je porijeklom iz točkastih izvora lakše identificirati i kontrolirati, ovakvi zaštitni pojasevi se koriste kada je riječ o raspršenim izvorima onečišćenja kao što je to poljoprivreda (Heinen et al., 2012; Borin et al., 2010; Dorioz et al., 2006; Leeds-Harrison et al., 1999). Najčešće se kod poljoprivrednog onečišćenja primjenjuje kombinacija višegodišnjih travnatih nasada i zona s drvenastom i grmolikom vegetacijom iako su moguće različite kombinacije (slika 2.3).



Slika 2.3 Moguće kombinacije obalnih zaštitnih pojaseva (Mander & Tournebize, 2015 prema Hefting, 2003)

Iako se zaštitni pojasevi razlikuju s obzirom na vrstu i trajnost vegetacije kao i točan položaj u odnosu na vodotok i poljoprivredno područje, njihove funkcije su sljedeće (Mander &

Tournebize, 2015; Borin et al., 2010; Fortier et al., 2010; Helmers et al., 2008; Storm Water Best Management Practices Catalog, 2005):

- smanjenje erozije obala;
- smanjenje površinskog otjecanja;
- zadržavanje nanosa nastalog površinskim otjecanjem;
- smanjenje i apsorpiranje onečišćenja iz vode koja dotječe bilo površinskim bilo podpovršinskim otjecanjem;
- sprječavanje intenzivnog rasta makrofita zbog hlada kojeg stvaraju;
- osiguravanje staništa brojnim životinjskim vrstama.

Osnovni mehanizam kroz koji zaštitni pojas djeluje je povećanje otpora strujanju vode zbog prolaska kroz vegetaciju čime se smanjuje brzina što rezultira taloženjem nanosa. Na ovaj se način povećava vrijeme zadržavanja vode čime se pospješuje infiltracija i kontakt između vegetacije, mikroorganizama te vode. Upravo zahvaljujući tom zadržavanju površinske vode, ali i plitkog podzemnog dotoka, zaštitni pojasevi utječu i na uklanjanje nutrijenata. Uklanjanje dušika može se vršiti direktnom absorpcijom od strane biljaka, mikrobiološkom imobilizacijom i taloženjem u tlu te mikrobiološkom pretvorbom u plinovite oblike kroz nitrifikaciju, denitrifikaciju i redukciju nitrata u amonijak (Mander & Tournebize, 2015; Borin et al., 2005). Nitrati se uklanjaju lateralnim strujanjem plitke podzemne vode kroz korijenski sustav vegetacije koja se nalazi u pojasu procesima asimilacije i denitrifikacije. Taj proces, kao i kod biljnih uređaja, ovisi o brojnim čimbenicima baziranim na hidrologiji slivne površine i samog zaštitnog pojasa (Leeds-Harrison et al., 1999). Posebno se ističe uklanjanje nitrata iz plitkih podzemnih voda gdje su posebno učinkoviti zaštitni pojasevi gdje je pretežito drvenasta vegetacija uz prisustvo nepropusnog sloja blizu površine (Helmers et al., 2008). Navedena tvrdnja je u skladu sa činjenicom da je denitrifikacija intenzivnija što je podzemna voda bliže površini tla, odnosno što je veća interakcija vegetacije i vode (Heinen i dugi, 2012; Vidon & Hill, 2004).

Učinkovitost zaštitnih pojaseva varira obzirom na vrstu vegetacije, širinu pojasa, stupanj onečišćenja i sl. U literaturi se navodi da je zadovoljavajuća i u slučaju uklanjanja nanosa te prema jednoj skupini autora iznosi od 41 do 100% (Borin et al., 2008; Helmers et al., 2008), a prema drugoj od 70 do 80% (Borin et al., 2005). Tako se i učinkovitost uklanjanja fosfora i dušika razlikuje obzirom na autore. Za uklanjanje fosfora naveden je raspon od 30 do 38%

(Fortier et al., 2010), odnosno 60 do 98% (Borin et al., 2008). Kod dušika se intervali učinkovitosti također kreću u velikom rasponu; od 29 do 41 % (Fortier et al., 2010) do 70 – 95 % (Borin et al., 2008). Učinkovitost kod uklanjanja nitrata se također razlikuje obzirom na različitu literaturu, odnosno obzirom na parametre provedenog istraživanja i prirodne uvjete u kojima je istraživanje provedeno. Istraživanjem u Australiji dokazana učinkovitost zaštitnih pojaseva kod smanjenja koncentracije nitrata je iznosila od 8,5 do 14,4 % kod travnatog pojasa kao i kod onog s drvenastom vegetacijom. Razlike u učinkovitosti nije bilo i obzirom na to je li riječ o površinskom ili podzemnom dotoku (Wang et al., 2012). Prema Johnson et al. (2013), ako je lokacija pojasa nepovoljna, do uklanjanja nitrata neće ni doći, dok se uz povoljne čimbenike koncentracija može smanjiti i za 83%.

Osim lokacije, ograničavajući čimbenici mogu biti i mali površinski dotok, sustav podzemne odvodnje kojom je smanjen podzemni dotok kao i nepovoljan nagib terena (Helmers et al., 2008). Učinkovitost vegetacije u pojasu se smanjuje sa smanjenjem kontaktnog razdoblja između vode i vegetacije, pogotovo između korijenskog sustava i plitke podzemne vode.

2.4. Vegetacija u melioracijskim kanalima

Osim u zaštitnim pojasevima, vegetacija je stalno prisutna i u melioracijskim kanalima zbog dotjecanja vode uslijed pada terena. Kako su melioracijski kanali inženjerski zahvati, njihovo je dimenzioniranje bazirano na hidrauličkom proračunu kao i na zahtjevima poljoprivrednog zemljišta koje se odvodnjava. Hrapavost uslijed vegetacije se može odrediti u proračunu kao Chézy-jev, Manningov, Darcy-Weisbachov, Stricklerov ili Nikuradse koeficijent. Ako se odnose samo na pojedinačne profile, onda odražavaju hrapavost, a ako se uzmu u obzir i uvjeti dionica, u tom slučaju postaju koeficijenti otpora pojedine dionice (Jovanović, 2002). Da bi se zadržale projektirane dimenzije kanala, potrebno je redovito održavanje melioracijskog sustava. Ako se održavanje ne vrši redovito, dolazi do obrastanja kanala što smanjuje njegovu propusnu moć. Već se samo jednim izostalim košenjem kapacitet kanala smanjuje za 20-30% (Kos, 1989), a daljnim neodržavanjem koeficijent hrapavosti može porasti i nekoliko puta u odnosu na početnu vrijednost (Dadić & Tadić, 2013). Vegetacija u kanalima utječe na hidraulički otpor, kao i na promjenu dubine i brzine vode. Veličina tog utjecaja ovisi o tipu tla, fizičkim osobinama kanala, ali i o visini i tipu vegetacije (drvenasta ili travnata vegetacija).

U slučaju travnate vegetacije, proračun kanala se može vršiti prema stupnju usporenja toka (Jovanović, 2002) ili konceptu ekvivalentnog hidrauličkog dna gdje se primjenjuje koeficijent hrapavosti n koji postoji na površini travnatog sloja, a dno kanala se podiže do određene debljine travnatog sloja (Rimkus, 2000).

Drvenasta se vegetacija najčešće pojavljuje u melioracijskim kanalima koji se nalaze u šumskim i rubnim područjima. Česta je i u kanalima koji se nalaze u poljima koja su smještena blizu šuma. Penetriranjem u tlo, korijenje drveća sprječava eroziju pokosa kanala i na taj ih način učvršćuje i stabilizira. Humus koji se stvara opadanjem lišća s krošnji također djeluje na sprječavanje erozije kao i na povećavanje infiltracijske sposobnosti tla. Na ovo posljednje utječe i korijenje drveća. Krošnje drveća čuvaju pokose od snažnih oborina. Hidraulički proračun kanala obraslih drvenastom vegetacijom je složeniji od proračuna klasičnih kanala s trapeznim poprečnim presjekom zbog utjecaja drveća, grmlja i trava. Potrebno je primijeniti formule koje će uzeti u obzir te njihove utjecaje na strujanje u kanalima (Rimkus et al., 2003).

Ako ne postoji drvenasta vegetacija na pokosima kanala, nanos se mora vaditi jednom u razdoblju od 5 do 10 godina. U tom se periodu, ovisno o tipu tla i uzdužnom padu kanala, sloj nanosa može nataložiti u sloju od 0,2 do 0,3 m. Hrvatski Pravilnik propisuje vađenje nanosa svake tri do četiri godine ili kada je zamuljenje veće od 20 cm za kanale III i IV reda, a za kanale I i II reda svakih četiri do pet godina ili kada je zamuljenje veće od 30 cm. Nasipavanje prestaje i približna ravnoteža između taloženja sedimenta i njegovog ispiranja se događa kada je uzdužni pad kanala približno 1,7-2,0‰ u pjeskovitim i ilovastom tlu (Rimkus et al., 2003).

Kako je već rečeno, intenzivan rast biljaka smanjuje efikasnost odvodnjavanja jer se uvjeti tečenja bitno mijenjaju, ali i doprinosi poboljšanju kvalitete vode jer svojim korijenskim sustavom absorbira nutrijente iz vode što pokazuje dvojaku ulogu autohtone vegetacije u melioracijskim kanalima (Belić et al., 2007). Ako se uzme u obzir i utjecaj na zadržavanje nanosa te eroziju, ta je uloga višestruka.

3. Hipoteze i ciljevi istraživanja

Hipoteze predloženog istraživanja su sljedeće:

- primjena 3D numeričkog modeliranja omogućuje pouzdanu procjenu utjecaja procesa i parametara važnih za strujanja podzemnih voda i pronosa onečišćenja nitratima u hidropedološkim i hidrogeološkim uvjetima automorfnih i hidromorfnih tala;
- u uvjetima automorfnih i hidromorfnih tala, oborine imaju najveći utjecaj na podzemne vode i pronos nitrata;
- melioracijski kanali, zbog vegetacije koja je u njima, utječu na smanjenje koncentracije nitrata koji dolaze u podzemne i površinske vode stvarajući uvjete za pojavu eutrofikacije;
- koncentracija nitrata u podzemnim vodama oko melioracijskog kanala bit će manja od maksimalno dopuštene koncentracije koja iznosi 50 mg/l.

Ciljevi predloženog istraživanja su sljedeći:

- utvrditi utjecaj pojedinih parametara na prihranjivanje i strujanje podzemnih voda u hidropedološkim i hidrogeološkim uvjetima automorfnih i hidromorfnih tala odabranog slivnog područja preko kalibriranog 3D modela;
- procijeniti utjecaj poljoprivrednog onečišćenja na koncentracije nitrata u podzemnim vodama u uvjetima automorfnih i hidromorfnih tala;
- utvrditi procese koje utječu na pronos nitrata u saturiranoj i nesaturiranoj zoni automorfnih i hidromorfnih tala odabranog slivnog područja preko kalibriranog 3D modela;
- definirati utjecaj vegetacije preko terenskih mjerenja na pokusnoj dionici melioracijskog kanala na raspodjelu koncentracije nitrata u podzemnim vodama;
- preko zabilježenih oborina, odrediti utjecaj sušnih i vlažnih uvjeta na koncentracije nitrata.

4. Modeliranje strujanja podzemne vode i pronosa nitrata

4.1. Strujanje podzemne vode

Kako je za modeliranje strujanja podzemne vode važno poznavati zakone na kojima se temelji strujanje, u nastavku će ukratko biti opisana temeljna načela strujanja podzemne vode u saturiranim i nesaturiranim uvjetima. Načela, varijable i parametri bit će opisani na makroskopskoj razini unutar poroznog medija smatranog kao kontinuum. Osim makroskopske razine, postoji i mikroskopska unutar koje se diskontinuiteti mogu jasno razlikovati što predstavlja osrednjavanje u odnosu na molekularnu razinu, a svojstva s mikroskopske razine se mogu transformirati na makroskopsku. To se može vršiti na nekoliko načina: pomoću reprezentativnog elementarnog volumena metodom osrednjavanja, homogenizacijom i teorijom kombiniranog pristupa (Bear & Cheng, 2010; Delleur, 1999; Selim & Ma, 1998). Na makroskopskoj razini su definirani zakoni strujanja vode koji će biti ukratko opisani.

4.1.1. Strujanje podzemne vode unutar saturirane zone

Temeljni zakon koji opisuje strujanje podzemne vode unutar saturiranog, homogenog medija međuzrnate poroznosti je Darcy-jev zakon iz 1856. godine a prema kojem je protok proporcionalan poprečnom profilu A kroz koji voda protječe, razlici u vodnim razinama, odnosno piezometrijskim visinama Δh , hidrauličkoj vodljivosti K i obrnuto proporcionalan udaljenosti L . Ukupna mehanička energija po jedinici težine je definirana kao zbroj potencijalne, tlačne i kinetičke energije na temelju Bernoullijeve jednadžbe. Za stišljive tekućine, u obzir treba uzeti i tlačnu energiju tekućine po jedinici težine koja je jednaka radu potrebnom za tlačjenje (Bear & Cheng, 2010; Urumović, 2003; Domenico & Schwartz, 1998). Tada se u proračun uvrštava Hubbertov potencijal pa onda piezometraska visina iznosi:

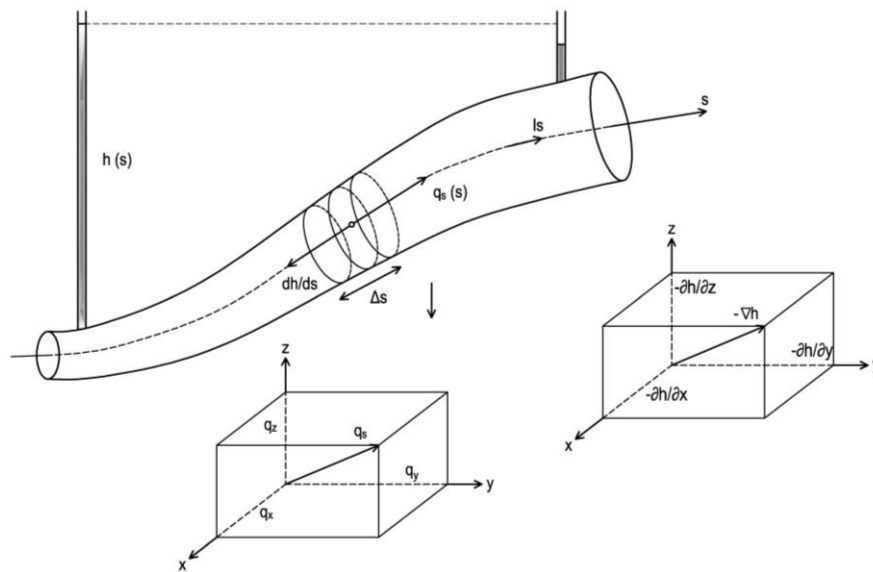
$$h = z + \int_{p_0}^p \frac{dp}{g\rho(p)} \quad (4.1)$$

gdje je:

p_0 -referentni tlak [Pa];

z -geodetska visina [m];

$\rho(p)$ -gustoća kod stišljivih tekućina [kg/m^3].



Slika 4.1 Strujna cijev u 3D prostoru (Bear & Cheng, 2010)

Ako se Darcy-jev zakon preslika na točku unutar 3D strujne cijevi (slika 4.1), uz jedinični vektor l_s u smjeru kretanja na segmentu između koordinata $s-\Delta s/2$ i $s+\Delta s/2$, zaključak je da se strujanje odvija od veće piezometraske visine prema nižoj, a ne nužno od višeg prema nižem tlaku (Bear & Cheng, 2010).

Pri proračunu brzine strujanja podzemne vode, važan parametar je poroznost tla jer se strujanje odvija kroz pore tla pa izraz za brzinu glasi (Bear & Cheng, 2010; Bačani, 2006; Domenico & Schwartz, 1998):

$$v = \frac{Q}{\phi A} = \frac{q}{\phi} \quad (4.2)$$

gdje je:

v -srednja brzina [m/s];

ϕ -poroznost (omjer volumen pora i volumena poroznog medija) [%];

q -specifični protok [m/s].

Kako voda ne može proći kroz sve pore, definirana je efektivna poroznost ϕ_{ef} koja u obzir uzima samo prohodne pore, pa izraz za brzinu glasi (Bear & Cheng, 2010; Bačani, 2006; Domenico & Schwartz, 1998):

$$v = \frac{Q}{\phi_{ef} A} = \frac{q}{\phi_{ef}} \quad (4.3)$$

Preslikavanjem Darcy-jevog zakona u opći 3D prostor, piezometarska visina se može napisati kao $h=h(x, y, z)$, a ako se uključi i komponenta vremena, visina glasi $h=h(x, y, z, t)$. Za bilo koju točku unutar 3D poroznog medija, uz $K(x, y, z)$, može se napisati (Bear & Cheng, 2010; Bačani, 2006; Delleur, 1999; Domenico & Schwartz, 1998):

$$q_x = -K(x, y, z) \frac{\partial h}{\partial x}, \quad q_y = -K(x, y, z) \frac{\partial h}{\partial y}, \quad q_z = -K(x, y, z) \frac{\partial h}{\partial z} \quad (4.4)$$

Vektorski zapis gore navedenog izraza glasi:

$$q = -K(x, y, z) \nabla h = -K(x, y, z) \mathcal{J} \quad (4.5)$$

gdje je:

\mathcal{J} -vektor hidrauličkog gradijenta.

Hidraulička vodljivost (koeficijent filtracije) može se izračunati na nekoliko načina: preko kinematičkog i dinamičkog koeficijenta viskoznosti (Bačani, 2006; Domenico & Schwartz, 1998):

$$K = cd^2 \frac{\rho_v g}{\eta} = k \frac{\rho_v g}{\eta} \quad (4.6)$$

gdje je:

c -bezdimenzijski koeficijent koji ovisi o karakteristikama tla;

d -promjer pora [m];

ρ_v -gustoća [kg/m³];

η -dinamička viskoznost [Pas=kgm⁻¹s⁻¹].

Osim na taj način, može se odrediti i empirijskim izrazima, Fair i Hatch formulom, jednadžbom Kozeny-Carman i sl. Osim teorijskim i empirijskim izrazima, može se odrediti i u laboratoriju i in situ pokusima crpljenja. U tablici 4.1 navedene su okvirne vrijednosti hidrauličke vodljivosti za različite materijale.

Tablica 4.1 Vrijednosti hidrauličke vodljivosti za različite sedimentne materijale (Bačani, 2006; Domenico & Schwartz, 1998)

Materijal	Hidraulička vodljivost K [m/s]
Šljunak	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$
Krupnozrni pijesak	$9 \cdot 10^{-7} - 6 \cdot 10^{-3}$
Srednjezrni pijesak	$9 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-4}$
Sitnozrni pijesak	$2 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4}$
Prah, les	$1 \cdot 10^{-9} - 2 \cdot 10^{-5}$
Glina	$1 \cdot 10^{-11} - 4,7 \cdot 10^{-9}$

U slučaju anizotropnog poroznog medija, Darcy-jev zakon poprima oblik (Urumović, 2003):

$$\begin{aligned}
 q_x &= K_{xx} \mathcal{J}_x + K_{xy} \mathcal{J}_y + K_{xz} \mathcal{J}_z \\
 q_y &= K_{yx} \mathcal{J}_x + K_{yy} \mathcal{J}_y + K_{yz} \mathcal{J}_z \\
 q_z &= K_{zx} \mathcal{J}_x + K_{zy} \mathcal{J}_y + K_{zz} \mathcal{J}_z
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Koeficijenti K koji se nalaze u formuli (4.7) su tenzori drugog reda hidrauličke vodljivosti anizotropnog poroznog medija. Ako se napiše u obliku matrice, izraz glasi (Bear & Cheng, 2010; Delleur, 1999; Domenico & Schwartz, 1998):

$$K = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix} \tag{4.8}$$

Izvod jednadžbe strujanja podzemne vode temelji se na zakonu očuvanja mase prema kojem je razlika mase koja uđe u promatrani prostor i mase koja izađe iz tog prostora jednaka promjeni mase u vremenu. Promatrani prostor je reprezentativni elementarni volumen bridova $\Delta x \Delta y \Delta z$. Određivanjem razlike u masama po smjerovima x, y i z i korištenjem izraza za uskladištenje, dobiva se sljedeći izraz (Bačani, 2006):

$$-\left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \tag{4.9}$$

gdje je:

S_s -specifično uskladištenje koje je jednako volumenu vode koji će jedinični volumen tla otpustiti prilikom opadanja piezometarske visine za 1 [m^{-1}].

Izraz (4.9) predstavlja jednadžbu kontinuiteta prema kojoj je količina vode koja istječe iz reprezentativnog volumena jednaka promjeni volumena uskladištene vode u vremenu. Uz Darcy-jev zakon za anizotropnu sredinu, strujanje podzemne vode za trodimenzionalne nestacionarne uvjete može se opisati jednadžbom (Bačani, 2006):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial h}{\partial z} \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (4.10)$$

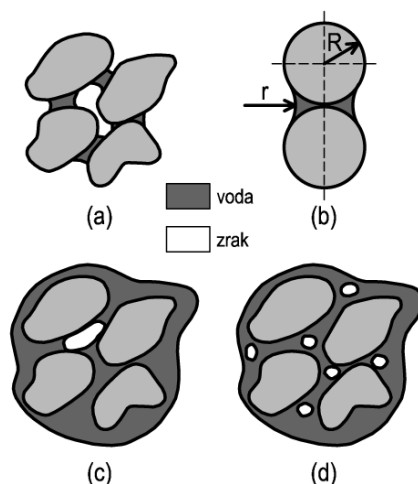
Iako se pomoću Darcy-jevog zakona najčešće opisuje strujanje podzemne vode, njegova primjena ograničena je samo za uvjete laminarnog strujanja, odnosno za vrijednosti Reynoldsovog broja manje od 10 kada su brzine strujanja manje, režim strujanja laminaran, a dominantne viskozne sile. Naime, porastom specifičnog protoka, odnos između hidrauličkog gradijenta i specifičnog protoka prestaje biti linearan. Osim ove gornje granice primjene Darcy-jevog zakona, postoji i donja koja je izražena kod glinovitih tala zbog prisutnosti molekularnih i kapilarnih sila. Početni gradijent treba postići kako bi se voda dalje gibala pod utjecajem gravitacije (Bear & Cheng, 2010; Bačani, 2006; Urumović, 2003; Delleur, 1999; Domenico & Schwartz, 1998). U slučajevima kada Darcy-jev zakon ne vrijedi, mogu se primijeniti Darcy-Forcheimer-ova jednadžba, Brinkman-ova jednadžba, jednadžba varijacije brzina i sl. (Bear & Cheng, 2010; Delleur, 1999).

4.1.2. Strujanje unutar nesaturirane zone tla

Razumijevanje zakona kretanja vode u nesaturiranoj, odnosno vadoznoj zoni ili zoni aeracije, važno je kako bi se izračunala i predvidjela količina vode koja će prihranjivati podzemnu vodu ali i njena kvaliteta jer sva onečišćenja čiji je izvor na površini tla, prvo prolaze kroz gornji, nesaturirani sloj gdje su podvrgnuti različitim procesima koji utječu na njihovo kretanje i akumulaciju (EPA, 1998). Stoga nesaturirana zona ima ključnu ulogu u pronosu onečišćenja i povezivanju površinskih i podzemnih voda.

Nesaturirana zona se nalazi između površine tla i razine podzemne vode, a unutar nje pore tla mogu biti ispunjene vodom i zrakom. U uvjetima male saturiranosti, voda se nalazi samo oko najbližih čestica u obliku visećih ili pendularnih prstenova (slika 4.2a). Na slici 4.2b prikazan

je prsten između dvije sfere. Povećanjem saturiranosti, prstenovi se šire i spajaju čineći funikularno strujanje (slika 4.2c). Daljnjim povećanjem saturiranosti, zrak se „razbija“ na mjehuriće (slika 4.2d).



Slika 4.2 Rapodjela vode i tlaka u uvjetima različite saturiranosti (Bear & Cheng, 2010)

Strujanje vode i zraka može se odvijati istodobno, a o omjerima te dvije komponente ovise i glavne karakteristike nesaturirane zone (Bear & Cheng, 2010; Delleur, 1999; Domenico & Schwartz, 1998). Količina vode u takvoj zoni može se izraziti preko volumnog sadržaja vode θ koji je jednak omjeru volumena vode i tla. Ako su pore tla saturirane, volumni sadržaj vode je jednak poroznosti (Bear & Cheng, 2010; Domenico & Schwartz, 1998).

Tlak unutar nesaturirane zone je manji od atmosferskog. Takve tlačne visine nazivaju se usisne visine (engl. *suction*), a uključuju i kapilarne sile koje vežu vodu za čestice tla. Upravo je i kapilarni tok uzrokovan tim molekularnim silama privlačenja, a odvija se u kapilarnoj zoni koja se nalazi iznad vodnog lica iz smjera saturirane zone prema nesaturiranoj (Bačani, 2006; Delleur, 1999; Domenico & Schwartz, 1998). Kapilarnost se općenito definira kao rezultat djelovanja površinske napetosti zbog toga što površinske sile nadjačaju gravitacijske pa se tekućina može podizati (ili spuštati). Tekućina se podiže kada su adhezijske sile na materijal kapilare veće od kohezijskih unutar tekućine pa je oblik granične plohe konkavan. Visina dizanja ovisi o razlici između te dvije sile, površinskoj napetosti i promjeru kapilare. Uzimajući u obzir Laplace-ovu jednadžbu, visina dizanja u kapilari polumjera r izražava se kao (Urumović, 2003; Delleur, 1999):

$$h = \frac{2\sigma \cos \omega}{rg \rho_v} \quad (4.11)$$

gdje je:

σ -površinska napetost [N/m];

ω -kut između tekućine i stijenke kapilare [°].

Kako se količina vode u tlu smanjuje, kapilarni tlak raste zato što voda ostaje u sve manjim šupljinama. I iz jednadžbe (4.11) je jasno je visina dizanja obrnuto proporcionalna polumjeru kapilare. Odnos tlaka i sadržaja vode u tlu se određuje eksperimentalno, a naznačava se retencijskim krivuljama vode na kojima se vidi da pri i visokom i niskom udjelu vode, male promjene u sadržaju vode dovode do velikih promjena u tlaku (slika 4.3). Ovakvo ponašanje pri niskom udjelu vode je rezultat činjenice da nikada sva voda ne izađe iz tla. Ta donja granica sadržaja vode se naziva rezidualni volumni sadržaj vode, a može se odrediti prema van Genuchten-ovu izrazu (Ghanbarian-Alavijeh et al., 2010; Han et al., 2010; Domenico & Schwartz, 1998):

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left(1 + |\alpha \psi|^n\right)^m} \quad (4.12)$$

gdje je:

θ_r -rezidualni volumni sadržaj vode [cm³/cm³];

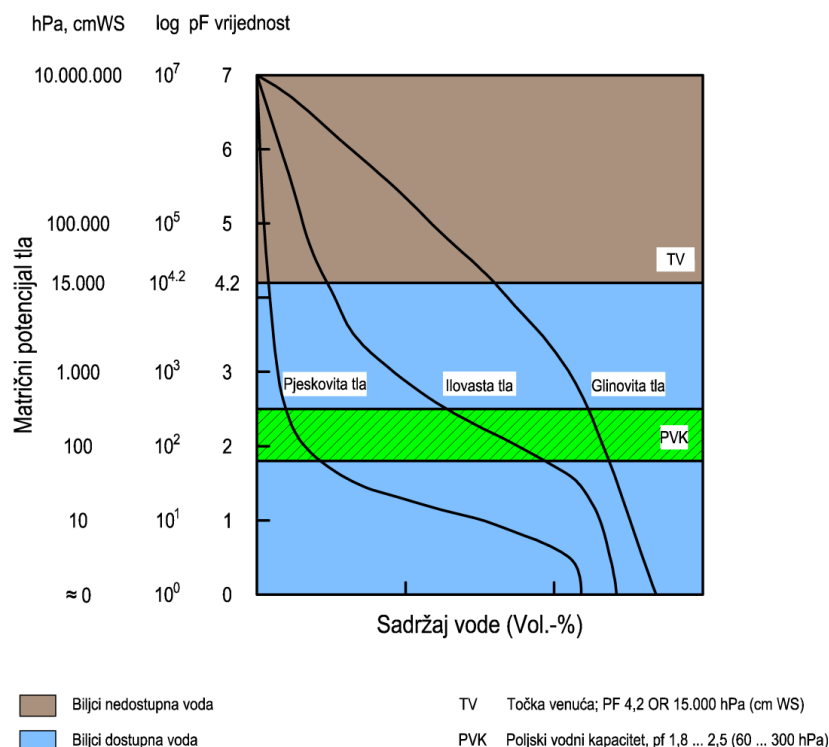
θ_s -saturirani volumni sadržaj vode [cm³/cm³];

ψ -tlak [kPa];

α - parametar za skaliranje koji je obrnuto proporcionalan veličin pora [cm⁻¹];

n -parametar oblika krivulje [-];

$m = 1 - 1/n$.



Slika 4.3 Retencijske krivulje vode za pjeskovita, ilovasta i glinovita tla (www.ecotech-bonn.de)

Stvarni izgled krivulja koji se dobiva terenskim ispitivanjima ovisi o nekoliko čimbenika, a najvažniji je raspodjela veličine pora. Pijesak ima najjednoličniju raspodjelu velikih pora, dok glinovita tla sadrže male pore. Izgled se razlikuje i obzirom na to radi li se o sušenju ili vlaženju tla iz čega proizlazi histerezan oblik krivulja.

Na slici 4.3 naznačeni su i intervali obzirom na vrijednost tlaka iz aspekta dostupnosti vode biljkama, kao i točka venuća te poljski vodni kapacitet.

Za strujanje vode u nesaturiranoj zoni se također može primijeniti Darcy-jev zakon, ali uz određene prilagodbe zbog postojanja negativnog tlaka i nelinearne ovisnosti hidrauličke vodljivosti o stupnju saturiranosti, a time i tlačnoj visini. Hidraulička vodljivost poprima najveće vrijednosti kada je tlo blizu saturacije, a tlakovi približni nuli. Stoga Darcy-jev zakon za nesaturiranu zonu mora sadržavati hidrauličku vodljivost izraženu kao funkciju sadržaja vlage ili tlačne visine (Slawiński et al., 2004; Domenico & Schwartz, 1998):

$$q = -K(\psi) gradH = -K(\theta) gradH \quad (4.13)$$

gdje je:

$K(\psi)$ -hidraulička vodljivost u funkciji tlaka (usisne visine) [cm/h];

$K(\theta)$ - hidraulička vodljivost u funkciji sadržaja vlage [cm/h];

H-vodni potencijal tla [cm H₂O].

Buckingham je 1907., a Richards 1931. god. prilagodio originalni Darcy-jev izraz za hidrauličku vodljivost (Delleur, 1999):

$$K(\theta) = k \frac{\rho_v g}{\mu_v} k_{rv}(\theta) \quad (4.14)$$

gdje je:

k- unutarnja propusnost [cm²];

$k_{rv}(\theta)$ -relativna propusnost koja je jednaka omjeru nesaturirane i saturirane propustosti [-];

μ_v -viskoznost vode [kg/cm·s].

Iako postoji nekoliko izraza za hidrauličku vodljivost za izotropni porozni medij (Gardner, Childs i Collis-George, Irmay, Corey, Brooks i Corey), najpoznatiji je van Genuchtenov (Bear & Cheng, 2010; Delleur, 1999):

$$K_{rel} = S_v^{1/2} \left[1 - (1 - S_v^{1/m})^m \right]^2 \quad (4.15)$$

gdje je:

K_{rel} -relativna hidraulička vodljivost [-];

S_v -efektivna saturacija [-];

m- Van Genuchtenov parametar [-].

Umnožak relativne hidrauličke vodljivosti i hidrauličke vodljivosti za saturiranu sredinu daju vodljivost za nesaturiranu zonu koja je uvijek manja nego za saturiranu.

Jednadžbe strujanja kroz saturirano tlo temelje se na zakonu očuvanja mase i jednadžbi gibanja u obliku Darcy-jevog zakona, dok se kod nesaturiranog baziraju na pojedinačnu varijablu kao što su tlak, saturacija, sadržaj vlage i piezometarska visina. Najčešće se koristi

Richards-ova jednadžba koja je povezana sa sadržajem vlage (van Genuchten, 2014; Bear & Cheng, 2010; Pachepsky et al., 2003):

$$\frac{\partial \theta_v}{\partial t} = \nabla [D_v(\theta_v) \cdot \nabla \theta_v] + \nabla [K_v(\theta_v) \cdot \nabla z] \quad (4.16)$$

gdje je:

D_v -kapilarna difuzija (difuzija vlage) [m^2/s];

θ_v -volumni sadržaj vode [m^3/m^3];

K_v -hidraulička vodljivost [m/s];

∇z - jedinični vektor.

Ako se posljednji član jednadžbe, gravitacijska komponenta, zanemari, izraz (4.16) postaje jednadžba kapilarne difuzije i često se koristi kod numeričkih modela za strujanje unutar nesaturirane zone:

$$\frac{\partial \theta_v}{\partial t} = \nabla [D_v(\theta_v) \cdot \nabla \theta_v] \quad (4.17)$$

4.2. Pronos nitrata

Nitrati kao anorganski spoj predstavljaju onečišćenje u slučaju da u podzemne vode dospiju uslijed antropogenih aktivnosti u koncentracijama koje narušavaju kvalitetu vode. S površine terena prodiru u gornji, podpovršinski sloj tla koji je nezasićen. Vertikalni smjer kretanja onečišćenja prelazi u horizontalan u zasićenom sloju tla.

Procesi koji kontroliraju pronos onečišćenja kroz tlo su advekcija, molekularna difuzija, hidrodinamička disperzija, sorpcija, biodegradacija, unos vode kroz korijenski sustav biljaka (Rolle et al., 2011; Swartjes & Grima, 2011; Peña-Haro, 2009; Almasri & Kaluarachchi, 2007). U nastavku će biti ukratko opisani.

Advekcija predstavlja pronos onečišćenja kretanjem volumena podzemne vode koje se opisuje Darcy-jevim zakonom (Rolle et al., 2011; Bear & Cheng, 2010; Jović, 2006; Delleur, 1999):

$$v = -\frac{K}{\phi_e} \frac{\partial h}{\partial x} \quad (4.18)$$

gdje je:

v - linearna brzina strujanja podzemne vode [m/s];

K -koeficijent procjeđivanja [m/s];

ϕ_e -efektivna poroznost [-];

$\partial h / \partial x_i$ -hidraulički gradijent [m/m].

Kako je već i rečeno i kako se vidi iz izraza (4.18), brzina strujanja i efektivna poroznost su obrnuto proporcionalni.

Ovakav način pronosa se opisuje kao strujanje koje sadrži visoku koncentraciju onečišćenja koje putuje zajedno sa strujanjem podzemne vode. Postoje i slučajevi kada je brzina pronosa onečišćenja drugačija od brzine vode što se može dogoditi uslijed razlike u nabojima iona pa oni negativnog naboja imaju veću brzinu kretanja od vode u kojoj se nalaze ili kada je značajna razlika u gustoći pa onečišćenje ima utjecaja na brzinu strujanja vode (Domenico & Schwartz, 1998).

Proces **hidrodinamičke disperzije** se opisuje kao širenje oblaka onečišćenja što uzrokuje njegovo razrjeđenje, ali i širu zonu utjecaja nego kod advekcije. Na hidrodinamičku disperziju utječu molekularna difuzija i mehanička disperzija (Bear & Cheng, 2010; Delleur, 1999).

Molekularna difuzija se bazira na principu da pronos mase onečišćenja uzrokuje nasumično termalno gibanje molekula i atoma (Bownianovo kretanje), dok se mehanička disperzija definira kao širenje onečišćenja uslijed promjena brzine strujanja. Sukladno Darcy-jevom zakonu koji opisuje linearan odnos protoka, odnosno brzine, i hidrauličkog gradijenta, Fick-ov zakon definira proporcionalnost između masenog fluksa promatranog onečišćenja i gradijenta koncentracije. Za porozni medij Fick-ov zakon glasi (Domenico & Schwartz, 1998):

$$J = -D_d \left[\text{grad}(Cn) + \frac{\tau}{V} \right] \quad (4.19)$$

gdje je:

J -maseni fluks negativnog predznaka zbog smjera pronosa u smjeru smanjenja koncentracije [mol/m²/s];

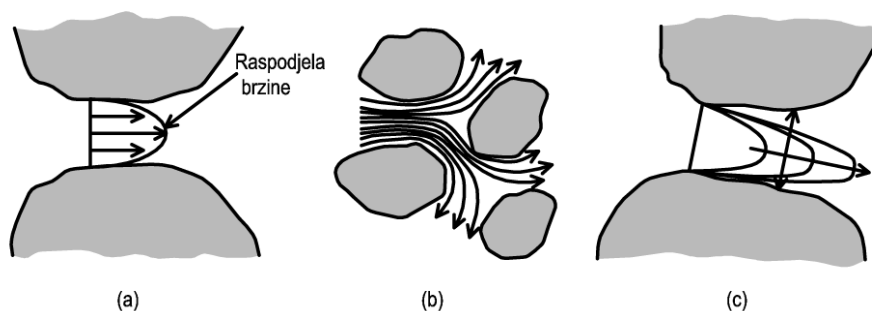
D_d -koeficijent difuzije (konstanta proporcionalnosti) [m²/s];

C -koncentracija [mol/m³];

n -poroznost [-];

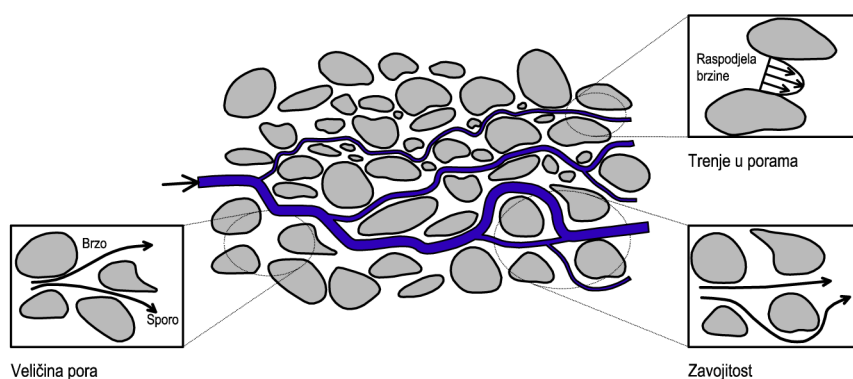
τ -zavojitost (engl. *tortuosity*) [-];

V -osrednjeni volumen [m^3].



Slika 4.4 Disperzija uslijed a) i b) mehaničke disperzije i c) molekularne difuzije (Bear & Cheng, 2010)

Sve dok postoji razlika u koncentracijama, odnosno njihov gradijent, difuzija će se odvijati bez obzira na strujanje vode, no taj je proces sporiji u poroznim sredinama jer ioni prelaze duži put. (Peña-Haro, 2009). Veličina pora, različito trenje unutar pojedinih pora, kretanje između čestica tla utječu na brzinu strujanja pa tako brzina opada od osi pora prema česticama tla (slika 4.5). Kako bi se uzela u obzir različita brzina strujanja obzirom na pore u tlu, a na taj način i duljina prijeđenog puta, koristi se koeficijent efektivne difuzije. Hidraulička vodljivost i poroznost također utječu na brzinu strujanja na makroskopskoj razini (Rolle et al., 2011; Bear & Cheng, 2010; Peña-Haro, 2009; Delleur, 1999).



Slika 4.5 Prikaz utjecaja različitih faktora na brzinu strujanja (Rolle et al., 2011)

Sorpcija predstavlja izmjenu molekula i iona između krute i tekuće faze. Uključuje adsorpciju i desorpciju. Adsorpcija je proces pri kojemu se molekule i ioni akumuliraju na česticama tla. Desorpcija je otpuštanje molekula i iona iz krute faze u otopinu. Afinitet otopljenog onečišćivača prema sedimentu vodonosnika se označava kao sorpcijska izoterma. Najjednostavnija je linearna izoterma (Rolle et al., 2011; Delleur, 1999):

$$C_a = K_d C \quad (4.20)$$

gdje je:

C_a -masa onečišćivača po jedinici mase suhog tla [-];

K_d -distribucijski koeficijent [l^3/m];

C -otopljena koncentracija po volumenu vode [m/l^3].

Brojni faktori kao što su prisutnost organskih tvari, udio gline u tlu, specifična slobodna površina glinenih čestica, pH vrijednost te temperatura utječu na odvijanje sorpcije (Dimkić, 2007).

Biodegradacija predstavlja najznačajniji način uklanjanja organskih komponenti iz podzemnih voda. Kako mikroorganizmi, koji su prirodno prisutni u tlu, posebice u gornjem nezasićenom sloju, koriste organske tvari za svoj rast i razvoj, pri uklanjanju onečišćenja

organskog tipa u tlu imaju veliku ulogu. Osnovni uvjeti koji moraju biti ispunjeni za odvijanje biodegradacije su (Rolle et al., 2011):

- prisutnost mikroorganizama sa sposobnošću razgradnje ciljanih onečišćenja;
- prisutnost suptrata koji služi kao izvor energije i ugljika;
- prisutnost odgovarajućih elektron akceptora (O_2 , NO_3^- , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , ...);
- optimalni uvjeti temperature, vlage, pH vrijednosti kako bi se odvale enzimske katalizirane reakcije;
- prisutnost nutrijenata za rast mikroorganizama i proizvodnju enzima;
- odsutnost otrovnih tvari.

Iako se većina onečišćenja odvija u plićim vodonosnicima, ti slojevi su najbogatiji i različitim vrstama mikroorganizama čime su ispunjeni uvjeti za odvijanje biodegradacije (Rolle et al., 2011). U slučaju saturiranih vodonosnika i pronosa nitrata, biodegradacija reflektira utjecaj denitrifikacije, osnovnog procesa koji utječe na razgradnju i transformaciju nitrata, a u obzir se uzima preko konstante brzine reakcije prvog reda.

Kako su advekcija i disperzija najzastupljeniji procesi, modeliranje pronosa nitrata, kao i drugih onečišćenja, najčešće se opisuje adveksijsko-disperzijskom jednačbom (van Genuchten, 2014; Almasri, 2007):

$$R \frac{\partial(\theta C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i C) + \frac{q_s}{\theta} C_s - \lambda \left(C + \frac{\rho_b}{\theta} \bar{C} \right) \quad (4.21)$$

gdje je:

R-čimbenik retardacije [-];

C-volumna koncentracija [kg/m^3];

t-vrijeme [s];

D_{ij} -koeficijent hidrodinamičke disperzije [m^2/s];

v_i -brzina vode u porama [m/s];

q_s -protok po jedinici volumena vodonosnika [s^{-1}];

θ -poroznost [-];

C_s - koncentracija otopljene tvari u izvoru i ponoru (engl. *sources and sinks*) [kg/m^3];

λ - reakcijska konstanta [s^{-1}];

ρ_b -gustoća poroznog medija [kg/m^3];

\bar{C} – koncentracija otopljene tvari adsorbirane na čvrstoj fazi [kg/kg]; .

Koeficijenti hidrodinamičke disperzije opisani su sljedećim izrazima (Almasri & Kaluarachchi, 2007):

$$D_L = \alpha_L v_i + D^* \quad (4.22)$$

$$D_T = \alpha_T v_i + D^* \quad (4.23)$$

gdje je:

D_L -longitudinalni koeficijent hidrodinamičke disperzije [m^2/s];

D_T - transverzalni koeficijent hidrodinamičke disperzije [m^2/s];

D^* -koeficijent efektivne difuzije [m^2/s];

α_L -longitudinalna disperzija [m];

α_T -transverzalna disperzija [m].

Longitudinalna disperzija se može odrediti preko izraza:

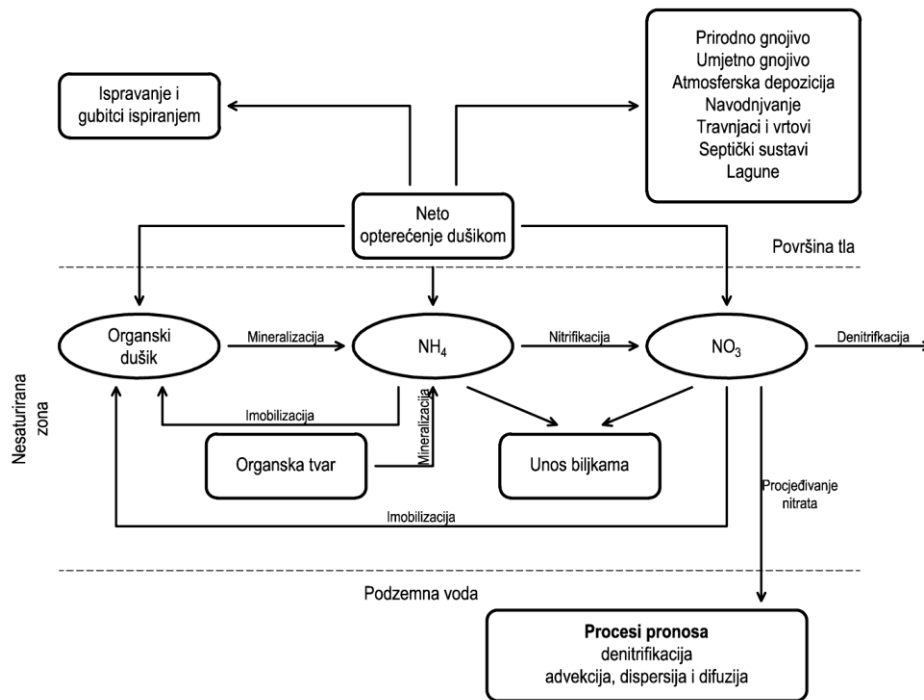
$$\alpha_L = 0,83 \cdot [\log(L)]^{2,414} \quad (4.24)$$

gdje je:

L -prostorno mjerilo strujanja podzemne vode [m].

Iz omjera transverzalne i longitudinalne disperzije koji iznosi 0,1, može se odrediti transverzalna disperzija. Molekularna je difuzija za nitrate jednaka $5 \times 10^{-5} m^2/dan$.

Osim procesa koji opisuju sam pronos nitrata, veliki utjecaj na pronos nitrata imaju i (Almasri & Kaluarachchi, 2007) parametri hidrologije sliva, korištenje zemljišta, izvori onečišćenja, dinamika pronosa nitrata u nesaturiranoj zoni, količina procjeđivanja u podzemne vode i sl. (slika 4.6). Također, na pronos značajno utječe i prostorna varijabilnost hidrauličkih i geokemijskih parametara vodonosnih slojeva (Nolan, 2015).



Slika 4.6 Prikaz konceptualnih procesa i čimbenika koji utječu na pronos nitrata (Almasri & Kaluarachchi, 2007)

4.3. Modeli

4.3.1. Uvod

S porastom svijesti o rastućoj potrebi za podzemnim vodama, ali i narušavanju njihove kvalitete i kvantitete, došlo je do razvoja različitih simulacijskih modela koji oponašaju, ali i predviđaju, strujanje podzemnih voda i kretanje različitih onečišćivača, a među njima i nitrata (Peña-Haro et al., 2011; Ledoux, 2007; Lasserre et al., 1999; Chu et al., 1987). Posebna se pažnja posvećuje modeliranju procesa u nesaturiranom sloju gdje se onečišćenje još uvijek može suzbiti prije nego dođe u podzemne vode, odnosno u saturiranu zonu (Filipović, 2012).

Modeli predstavljaju pojednostavljenu verziju realnog sustava i procesa koji se odvijaju unutar njega (Bear & Cheng, 2010; Bordas, 2005), a cilj modeliranja je rješavanje složenih problema koji se javljaju kod strujanja podzemnih voda. Upravo zbog te složenosti, prilikom modeliranja strujanja podzemnih voda i pronosa onečišćenja primjenjuju se numerički 3D modeli koji, uz analitičke, spadaju u skupinu matematičkih modela (Rolle et al., 2011;

Kaluđerović, 2009, Delleur, 1999). Matematički modeli opisuju fizikalne procese i rubne uvjete pomoću matematičkih jednadžbi s tim da analitički modeli koriste određene pretpostavke u rješavanju problema. Pomoću numeričkih modela, prostor i vrijeme se dijele na diskretne točke, a korišteni ulazni podaci i rubni uvjeti mogu biti promjenjivi i u prostoru i u vremenu. Numeričkim modelima je omogućeno realnije prikazivanje promatranog sustava, ali i rješavanje složenijih problema. Osim matematičkih, postoje i fizikalni modeli koji predstavljaju model realnih procesa i uvjeta, ali u manjem mjerilu (Kumar, 2015).

Prvi korak u procesu modeliranja je stvaranje konceptualnog modela koji sadrži opis fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa promatranog sustava. U idućem koraku se konceptualni model prevodi u odgovarajuće matematičke izraze koji, zajedno s rubnim uvjetima vezanima za konceptualni model, čine matematički model (Bordas, 2005).

Kako bi konceptualni modeli, koji predstavljaju prvi korak u modeliranju, bili što mjerodavniji, odnosno kako bi što mjerodavnije predstavljali stvarnost, potreban je veliki broj podataka. Najznačajniji među njima su oni o (Rolle et al., 2011):

- građi vodonosnika: njegova geometrija, rasprostranjenost, hidraulički rubni uvjeti, dubina podzemne vode, uslojenost i sl.;
- hidrauličkim karakteristikama: smjer strujanja, hidraulički gradijent, propusnost, koeficijent skladištenja...;
- karakteristikama pronosa: koeficijent disperzije, efektivna poroznost;
- geokemiji interakcije vode i tla i karakteristike onečišćenja: gustoća, topivost, tlak para;
- uvjetima ispuštanja onečišćenja: izvor, trajanje ispuštanja;
- potencijalnim metama: ljudi ili ekološki receptori.

Modeli strujanja podzemne vode i pronosa onečišćenja mogu se podijeliti na determinističke i stohastičke (Kumar, 2015; Laserre, 1999;). Deterministički se još dijele na mehaničke i funkcionalne. Mehanički se temelje na Richards-ovoj jednadžbi strujanja vode i advekcijsko-disperzijskoj jednadžbi pronosa onečišćenja, dok funkcionalni uzimaju u obzir retencijski kapacitet tla, ali i manje parametara za proračun strujanja vode. Stohastički modeli u obzir uzimaju prostornu varijabilnost parametara, a također se dijele na mehaničke i funkcionalne stohastičke modele.

Matematički modeli pronosa tvari bazirani su na bar dvije parcijalne diferencijalne jednačbe: za strujanje kako bi se odredile brzine i za pronos u svrhu određivanja koncentracije što ih svrstava u skupinu mehaničkih determinističkih modela. Te se jednačbe mogu riješiti analitički ili numerički što rezultira i različitim modelima.

Kako je već rečeno, jednačba koja opisuje strujanje podzemne vode bazirana je na jednačbi kontinuiteta i Darcy-jevom zakonu, a ima oblik naveden izrazom (4.10). U složenijim slučajevima, kada analitički modeli ne mogu dovoljno točno prikazati procese, kontinuirane varijable se zamjenjuju diskretnima koje se vežu za čvorove ili blokove. U tom se slučaju kontinuirana diferencijalna jednačba zamjenjuje s konačnim brojem algebarskih jednačbi. Tri su metode za njeno rješavanje: metoda konačnih diferencija, metoda konačnih elemenata i metoda rubnih elemenata.

Metoda konačnih diferencija aproksimira prvu derivaciju jednačbe (4.10) kao razliku između vrijednosti nezavisnih varijabli susjednih čvorova uzimajući u obzir njihovu udaljenost i vremenski interval (Delleur, 1999).

Metoda konačnih elemenata koristi pretpostavljenu funkciju zavisne varijable i parametara za procjenu ekvivalentne integralne formulacije parcijalne diferencijalne jednačbe (Delleur, 1999).

Metoda rubnih elemenata se temelji na diskretnim nepoznanicama koje se transformiraju i rješavaju samo za rubna područja čime se znatno „olakšava“ model jer se ne traže rješenja za cijelo područje (Bear & Cheng, 2010).

Numerička rješenja za pronos onečišćenja mogu biti bazirana na Euler, Lagrange i Euler-Lagrange metodama. Po metodi Euler, jednačba pronosa se rješava pomoću fiksne prostorne mreže (konačni elementi). Ova je metoda bazirana na očuvanju mase i izrazito je pogodna za disperziju, dok podliježe greškama kada je riječ o pronosu advekcijom. Ako se primjenjuje Lagrange metoda, jednačbe pronosa se rješavaju deformiranom mrežom ili deformiranim koordinatnim sustavom u fiksnoj mreži, odnosno pokretnim koordinatama fiksne diskretizacije (engl. *random walk* metoda). Za razliku od Euler-ove metode, ova je izrazito pogodna za pronose advekcijom. Euler-Lagrange metoda je najčešće korištena metoda zato što uspješno rješava i pronos advekcijom i disperzijom koristeći prednosti obje metoda (Rolle et al., 2011; Kaluđerović, 2009).

4.3.2. Često korišteni računalni programi za modeliranje strujanja podzemne vode i pronosa onečišćenja

U posljednjih nekoliko desetljeća razvijeni su brojni računalni programi koji se temelje na gore navedenim načelima. U nastavku će biti ukratko opisan najčešće korišten računalni program, dok su ostali navedeni u tablici 4.2. Detaljni opis računalnih programa korištenih za višedimenzionalno strujanje podzemnih voda i pronosa onečišćenja u nesaturiranom i saturiranom sloju nalazi se u Filipović, (2012).

MODFLOW (engl. MODular three-dimentional finite difference groundwater FLOW model), razvijen 1980-tih godina unutar organizacije United States Geological Survey (USGS), je računalni program za trodimenzionalni prikaz strujanja podzemnih voda u višeslojnim sredinama uz različite rubne uvjete. Strujanje može biti stacionarno i nestacionarno pri čemu vodonosnik može biti zatvoren ili otvoren. Proces i kao što su strujanje prema zdencima, prostorno prihranjivanje, evapotranspiracija, dreniranje tla i strujanje kroz riječno korito također mogu biti simulirani. Omogućuje i simulaciju konvektivnog pronosa tvari pomoću alata MODPATH (Gjetvaj et al., 2011). MODPATH računa strujnice u trodimenzionalnom sustavu na temelju izlaznih parametara simulacije u MODFLOW programskom paketu. Program koristi poluanalitičke metode za trasiranje putanja čestica unutar blokova (Gjetvaj et al., 2011; Harbaugh, 2005). Pronos onečišćenja je omogućen preko komponente MT3DMS koja koristi procese advekcije, disperzije i kemijskih reakcija, a da bi se simulirao pronos onečišćenja, potrebne su brzine strujanja i razine podzemne vode. Navedeni parametri predstavljaju rezultat MODFLOW simulacije, a služe kao ulaz za provođenje MT3DMS simulacije u kojoj su integrirani i Euler-ova i mješovita Euler-Lagrange-ova metoda (Kalđerović, 2009).

Jednadžba na kojoj se bazira trodimenzionalno strujanje podzemnih voda kroz porozni materijal glasi (Kumar, 2015; Gjetvaj et al., 2011; Saghravani & Mustapha, 2011; Kalđerović, 2009; Tesfaye, 2009; Harbaugh, 2005; McDonald & Harbaugh, 1988):

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial h}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial h}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial h}{\partial z} \right) - W = S_s \frac{\partial h}{\partial t} \quad (4.25)$$

gdje je:

K_{xx} -hidraulička vodljivost (koeficijent filtracije) u pravcu x osi [m/s];

K_{yy} -hidraulička vodljivost (koeficijent filtracije) u pravcu y osi [m/s];

K_{zz} -hidraulička vodljivost (koeficijent filtracije) u pravcu z osi [m/s];

h - piezometarski novo podzemne vode [m];

S_s -koeficijent specifične izdašnosti [m^{-1}];

W - protok po jedinici volumena vodonosnika u jediničnom vremenu [m/s].

Jednadžba (4.25) opisuje strujanje vode kroz heterogen i izotropan medij pod uvjetom da su hidrauličke vodljivosti paralelne s glavnim osima koordinatnog sustava. Kako su analitička rješenja jednadžbe moguća samo u jednostavnim sustavima, primjenjuju se različite metode kako bi se dobila približna rješenja. Najčešće primjenjivana metoda za rješavanje takvih složenijih sustava je metoda konačnih elemenata u kojoj se kontinuirani sustav predstavljen jednadžbom (4.25) zamjenjuje s konačnim setom diskretnih točaka u prostoru i vremenu, a parcijalne derivacije s izrazima određenim iz razlika u piezometarskoj visini u pojedinim točkama (El Zehairy, 2014; Harbaugh, 2005).

Ovaj program je jedan od najčešće korištenih u svijetu za problem pronosa nitrata: predviđanje koncentracije nitrata obzirom na promjene u korištenju zemljišta na području Velike Britanije (Zhang & Hiscock, 2011), modeliranje dugoročnog pronosa nitrata u SAD-u (Chapelle et al., 2013; Almasri & Kaluarachchi, 2007; USGS, 2007), modeliranje onečišćenja nitrata iz raspršenih izvora u Kanadi (Jiang & Somers, 2009), utjecaj promjena pri ispiranju nitrata u podzemne vode na koncentraciju u otvorenim vodotocima u Francuskoj (Molénat & Gascuel-Odoux, 2002) i sl.

Tablica 4.2 Računalni programi korišteni za modeliranje strujanja podzemnih voda (Kumar, 2015)

Računalni program	Vrsta programa	Opis
MODFLOW	Simuliranje strujanja unutar saturiranog sloja	Otvoreni kod razvijen od strane USGS-a. Baziran je na algoritmu blok centriranih konačnih razlika. Oslanja se na veliki broj modula i ima mogućnost povezivanja s komponentom MT3DMS i programom MIKE 11.

Računalni program	Vrsta programa	Opis
FEEFLOW	Simuliranje strujanja, pronosa tvari i topline unutar saturiranog i nesaturiranog sloja s integriranim korisničkim sučeljem	Komercijalni program baziran na metodi konačnih elemenata. Moguća nadogradnja od strane krajnjih korisnika i povezivanje s programom
SUTRA	Simuliranje strujanja, pronosa tvari i topline unutar saturiranog i nesaturiranog sloja	Program otvorenog koda temeljen na metodi konačnih elemenata namijenjen simuliranju strujanja povezanog s gustoćom
MT3DMS	Simuliranje pronosa različitih tvari	Program otvorenog koda koji se veže na MODFLOW za simulacije pronosa tvari
SEAWAT	Simuliranje strujanja, pronosa tvari i topline unutar saturiranog sloja	Program otvorenog koda koji kombinira MODFLOW i MT3DMS za simulaciju strujanja i pronosa tvari
MIKE SHE	Integrirano modeliranje sliva s integriranim korisničkim sučeljem	Komercijalni program koji koristi metodu konačnih elemenata za strujanje unutar saturirane zone, nekoliko metoda za simulaciju nesaturiranog strujanja uključujući 1D Richards-ovu jednadžbu i MIKE 11 za strujanje otvorenih vodotoka
Visual MODFLOW	Integrirano korisničko sučelje	Komercijalni program koji podržava komponente MODFLOW, MODPATH, SEAWAT, MT3DMS, MT3D99, RT3D, PHT3D, MGO, PEST, MODFLOW-SURFACT, MIKE 11.
Groundwater Vistas	Integrirano korisničko sučelje	Komercijalni program koji podržava komponente MODFLOW, MODPATH, SEAWAT, MT3DMS, PEST, MODFLOW-SURFACT

Računalni program	Vrsta programa	Opis
GMS	Integrirano korisničko sučelje	Komercijalni program koji podržava komponente MODFLOW, MODPATH, SEAWAT, MT3DMS, RT3D, SEAM2D, PEST, SEEP2D, FEMWATER
PMWIN	Integrirano korisničko sučelje	Komercijalni program koji podržava komponente MODFLOW, MODPATH, SEAWAT, MT3DMS, PH3D, PEST
ArcGIS	GIS	Komercijalni program za upravljanje prostornim podacima s mogućnošću nadogradnje
Surfer	Rad s mrežama i konturama	Komercijalni program za upravljanje i prikaz prostornih podataka
Hydro GeoAnalysis	Upravljanje hidrogeološkim podacima	Program za vizualizaciju bušotina, kreiranje uslojene hidrostratigrafije koji obuhvaća elemente ArcGIS-a
RockWorks	Upravljanje hidrogeološkim podacima	Program za vizualizaciju bušotina, kreiranje uslojene hidrostratigrafije koji se može povezati s ArcGIS-om.
ArcHydro Groundwater	Upravljanje hidrogeološkim podacima	Program za vizualizaciju bušotina i kreiranje uslojene hidrostratigrafije usko povezan s ArcGIS-om
PEST	Parametarska analiza i procjena nesigurnosti	Program otvorenog koda koji omogućuje parametarsku procjenu za bilo koji model. Podržava različite modele za strujanje podzemne vode i korisnička sučelja

5. Materijali i metode

5.1. Uvod

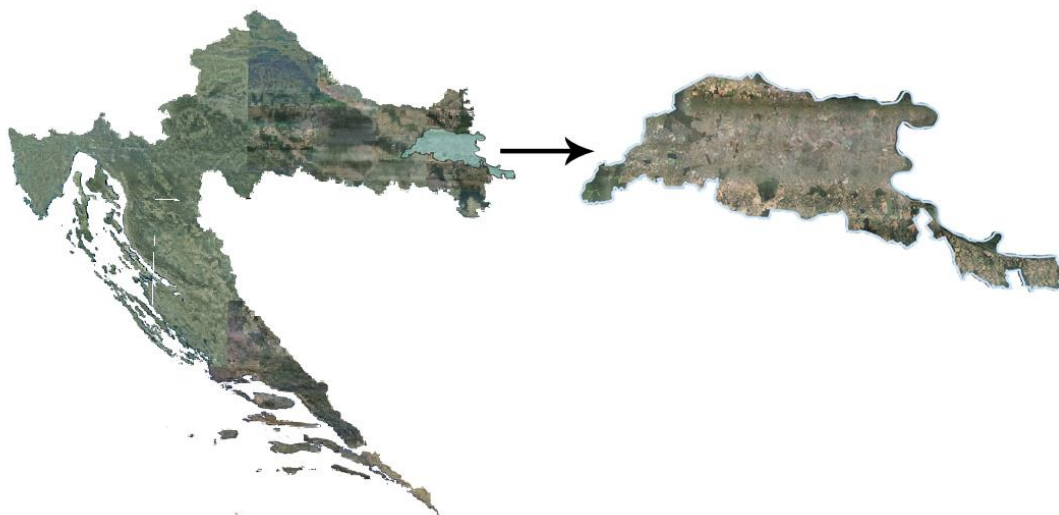
Kako u podzemnu vodu nitrati dopijevaju najčešće poljoprivrednim aktivnostima, jedan od ključnih parametara prilikom analize područja na kojemu će se provoditi istraživanja je bio i zastupljenost poljoprivredne proizvodnje. U istočnom dijelu Hrvatske, gdje je poljoprivreda dominantna, najzastupljenija su automorfna i hidromorfna tla. Istraživanja koja su se do sada provodila na ovim područjima su većinom bila ograničena na pokusna polja (Vidaček et al., 1999), s tim da površina najvećeg područja na kojemu su zastupljena hidromorfna tla, a na kojem su se provodila istraživanja, iznosi 66 km² (Filipović, 2012).

Tako se u sklopu ove doktorske disertacije izradio model strujanja podzemne vode i pronosa onečišćenja nitratima na primjeru manjeg sliva gdje su dominantna automorfna i hidromorfna tla. Odabran je sliv Vuke jer zadovoljava navedene uvjete prema tipu tla i udjelu poljoprivredne proizvodnje. Osim toga, prema Odluci o određivanju ranjivih područja u Republici Hrvatskoj NN (130/2012), dio navedenog sliva pripada područjima ranjivim na onečišćenje nitratima na teritoriju Republike Hrvatske. Na modelu sliva analizirao se utjecaj parametara kao što su evapotranspiracija, infiltracija, hidraulička provodljivost, advekcija i disperzija na koncentraciju nitrata, ali i strujanje podzemne vode u plitkom vodonosniku. Ulazni podaci (razine podzemne vode, mjerodavni vodostaji kao i kote dna kanala i rijeka i sl.) kao i oni koji su služili za kalibraciju, prikupljeni su od Državnog hidrometeorološkog zavoda i Hrvatskih voda.

U svrhu definiranja utjecaja vegetacije, kojeg je teško detektirati na modelu tako velikog područja (1759 km²), provode se terenska ispitivanja na pokusnoj dionici melioracijskog kanala, koji pripada istom slivnom području, gdje se mjere koncentracije nitrata u podzemnim vodama, a opažana mjerenja služit će i za kalibraciju modela.

5.2. Opis područja istraživanja-sliv rijeke Vuke

Slivno područje rijeke Vuke nalazi se u istočnom dijelu Hrvatske, na dijelovima područja Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije (slika 5.1). Omeđeno je rijekom Dravom na sjeveru, Dunavom na istoku, a zapadna granica je vododjelnica sa slivom Karašica-Vučica. Ukupna površina sliva iznosi 1759 km².

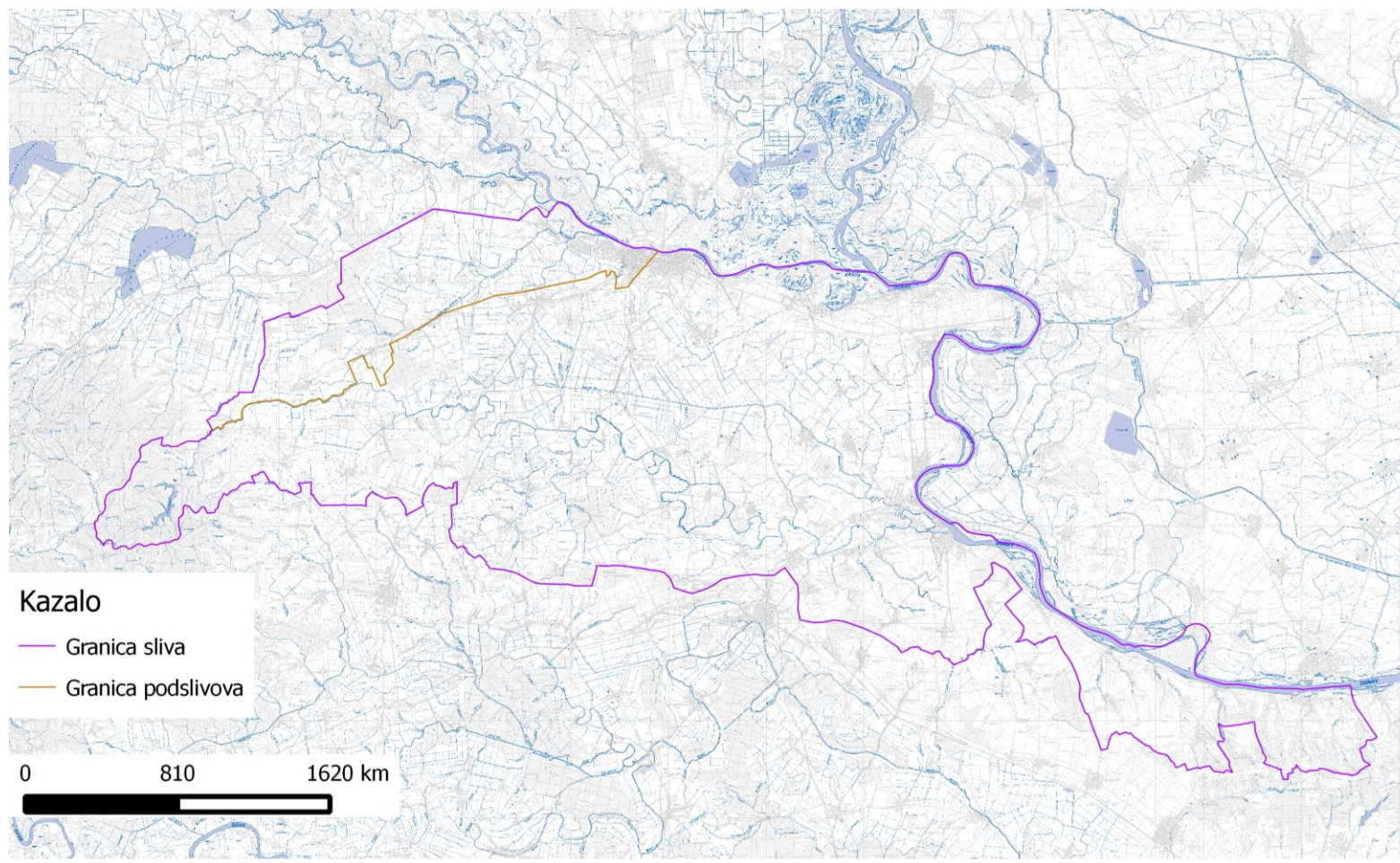


Slika 5.1 Položaj slivnog područja rijeke Vuke

Prema hidrografskim karakteristikama, sliv se dijeli na sliv rijeke Drave s glavnim recipijentom Poganovačko-kravičkim kanalom i na sliv rijeke Dunav s glavnim recipijentima rijekom Vukom, Glavnim daljskim te Bobotskim kanalom.

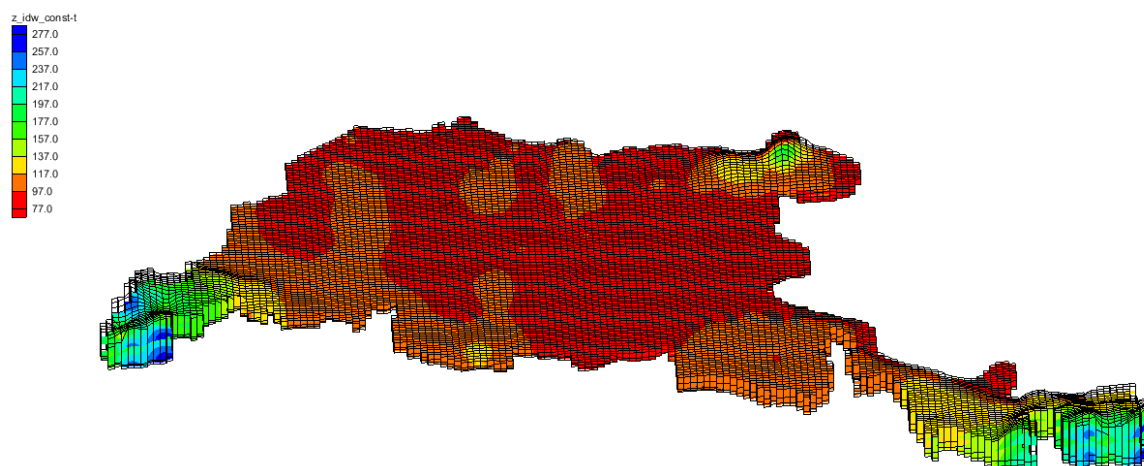
Rijeka Vuka je duljine 112 km, što je znatno manje od nekadašnjih 130 km. Uzrok tome su brojni prokopi. Izvire ispod akumulacije koja je nastala izgradnjom brane Borovik, a ulijeva se na 133+050 rkm-u u rijeku Dunav. Podijeljena je na dva toka: gornji koji ima veće padove i donji s vrlo malim padovima zbog čega su na tom području i nastali brojni meandri. Najniži dio sliva, s visinskim kotama ispod 80 m.n.m., veličine je 20 000 ha je u prošlosti bio poplavljen i nazivao se bara Palača. Ona je nekada bila aktivno jezero, ali je uslijed antropogenih aktivnosti započetih 1830. godine, odnosno intenzivne izgradnje melioracijskog sustava površinske odvodnje, isušena. Taj je prostor i danas karakterističan po velikom broju depresija i mehaničkoj površinskoj odvodnji.

Na slici 5.2 prikazane su sve akumulacije, kanali i rijeke na slivu.



Slika 5.2 Sliv sa svojim vodotocima, dravskim i dunavskim podslivom

Prema topografskim karakteristikama, otprilike 10 % pripada brdskom dijelu sliva, a 90 % nizinskom. Visine nizinskog dijela se kreću do 83,5 do 100 m.n.m., dok u brdskom dosežu i 250 m.n.m. na obroncima Krndije (slika 5.3). Sustav obrane od poplava temelji se na dvjema akumulacijama, Borovik i Koritnjak, na najuzvodnijem dijelu sliva. Njima se transformirani poplavni val rijeke Vuke kontrolirano pušta nizvodno. Tu se nalaze i rijeke Drava i Dunav čiji visoki vodostaji ne premašuju kote nizinskog dijela zbog čega područje nije izravno ugroženo poplavama, ali uzrokuju uspore u rijeci Vuki, Bobotskom i Poganovačko-kravičkom kanalu. Taj je problem posebno izražen na središnjem dijelu Bobotskog kanala koji se nalazi na najnižem području bivše bare Palače gdje se odvodnja najčešće vrši mehanički (Nadilo, 2012; Studija vodnogospodarskog uređenja sliva rijeke Vuke, 2011).



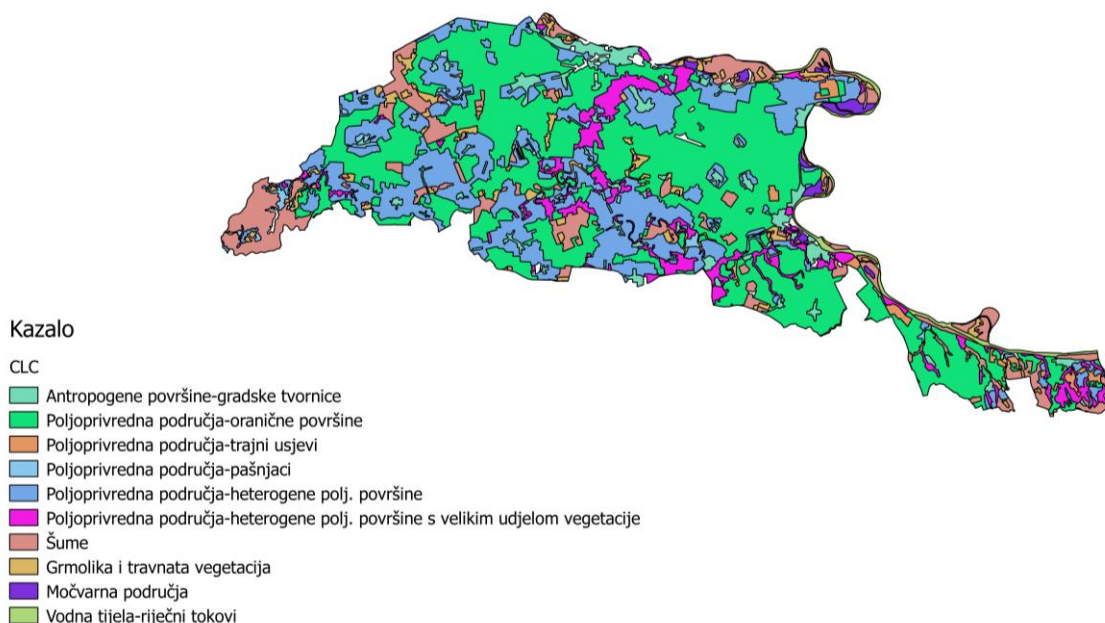
Slika 5.3 Nadmorske visine na slivnom području Vuke

5.3. Namjena površina sliva

Namjene površina na području sliva preuzete su iz digitalne baze podataka CORINE Land Cover (CLC). U njoj su sadržani podatci o pokrovu i korištenju zemljišta za cijelu Hrvatsku za razdoblje od 1980. do 2012. godine. Ta digitalna baza podataka pokrova zemljišta prema CORINE nomenklaturi je konzistentna i homogenizirana s podacima cijele Europske zajednice. CLC baza je temeljena na fotointerpretaciji satelitskih snimaka koje su izradili nacionalni timovi zemalja sudionica. Temeljena je na standardnoj klasifikaciji i metodologiji što omogućava izradu studija pokrova zemljišta u Europi, te pojednostavljuje usporedbu podataka i rezultata među pojedinim zemljama. Izrada ovog projekta se temeljila na bazama podataka koje su usklađene u svojoj geometrijskoj i atributnoj informaciji zahvaljujući novim

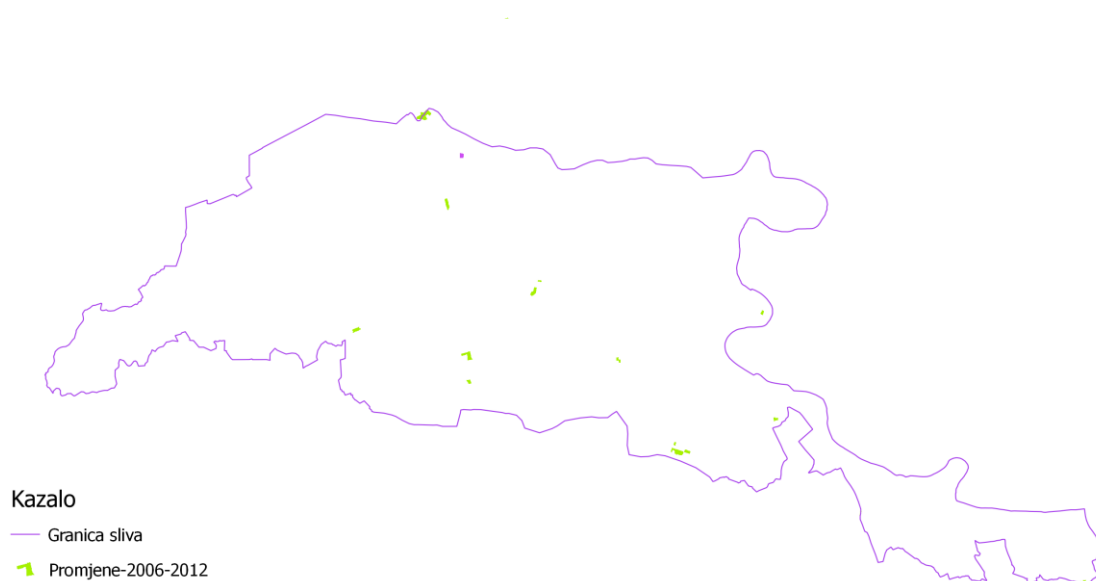
tehnologijama i metodama prikupljanja podataka o promjeni stanja pokrova zemljišta koje omogućavaju digitalnu obradu satelitskih snimaka, digitalno prikupljanje vektorske baze podataka u GIS okruženju s mogućnošću stvaranja kontrolnih potprograma (Corine Land Cover 2000 Hrvatska; <http://www.azo.hr/>).

Analizom prostornih podataka o pokrovu i korištenju zemljišta na području promatranog sliva za 2006. godinu, najzastupljenije su različite vrste poljoprivrednih područja (slika 5.4). Prekrivaju čak 70% površine sliva. Među njima najviše ima oraničnih površina, čak 64% od ukupnih poljoprivrednih površina, a 44% od svih ukupnih površina. Poslije poljoprivrednih površina, veliki je dio područja sliva pokriven šumama i vodotocima (26%). Tek su na 6. mjestu po zastupljenosti antropogene površine.



Slika 5.4 Namjena površina prema CLC nomenklaturi za područje sliva rijeke Vuke

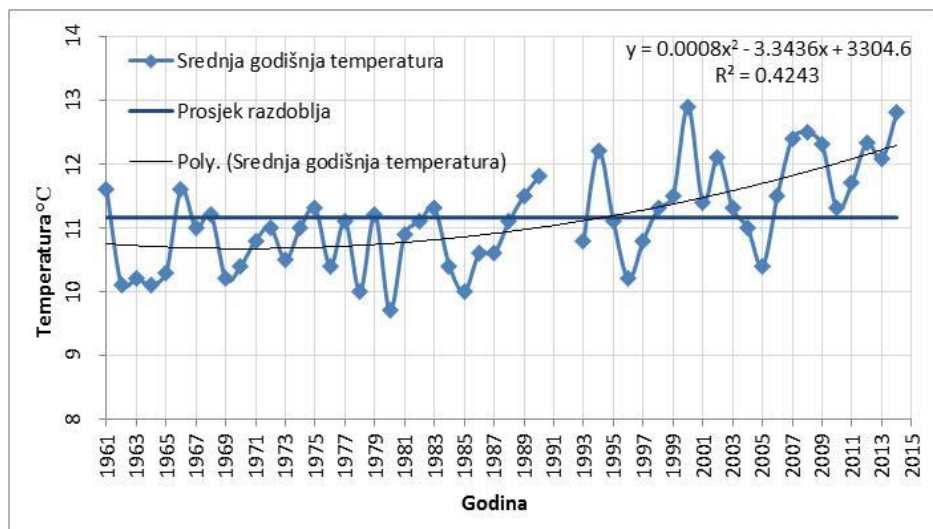
Uspoređivanjem pokrova zemljišta na području sliva iz 2006. i 2012. godine, može se zaključiti da do velikih promjena nije došlo. Naime, samo je 15,06 ha prenamijenjeno iz poljoprivrednih područja u industrijska ili komercijalna te 957 ha iz bjelogoričnih u sukcesivne šume. Unutar navedenog razdoblja, samo je 0,6 % površina bilo podvrgnuto promjenama od čega se velika većina iz jedne vrsta šuma razvila u drugu. Navede promjene prikazane su na slici 5.5.



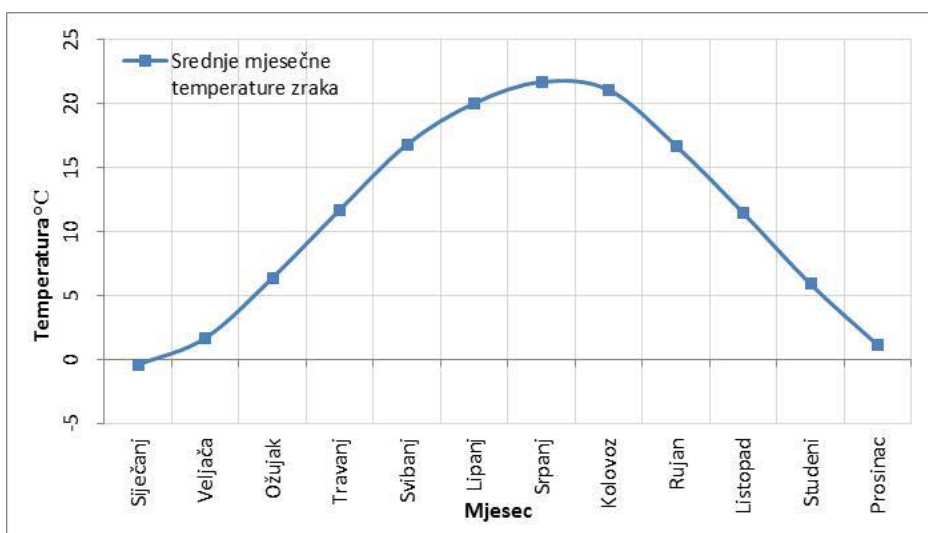
Slika 5.5 Prenamjena površina prema CLC nomenklaturi za područje sliva rijeke Vuke od 2006. do 2012. godine.

5.4. Klimatske karakteristike područja

Klima na ovom području je kontinentalna s hladnim zimama i toplim ljetima. Srednja godišnja temperatura za razdoblje od 1961. do 2015. god. iznosi 11,16 °C (slika 5.6), a srednja visina oborina za isto razdoblje iznosi 675,25 mm (slika 5.8). Svi podatci se odnose na meteorološku postaju Osijek. Osim te postaje, na području sliva nalazi se još i postaja u Vukovaru, no zbog kratkog i nepotpunog raspoloživog niza podataka, kao mjerodavni podatci uzimaju se oni zabilježeni u Osijeku. Treba napomenuti da unutar zabilježenog niza podataka oborina i temperatura nedostaju 1991. i 1992. godina.

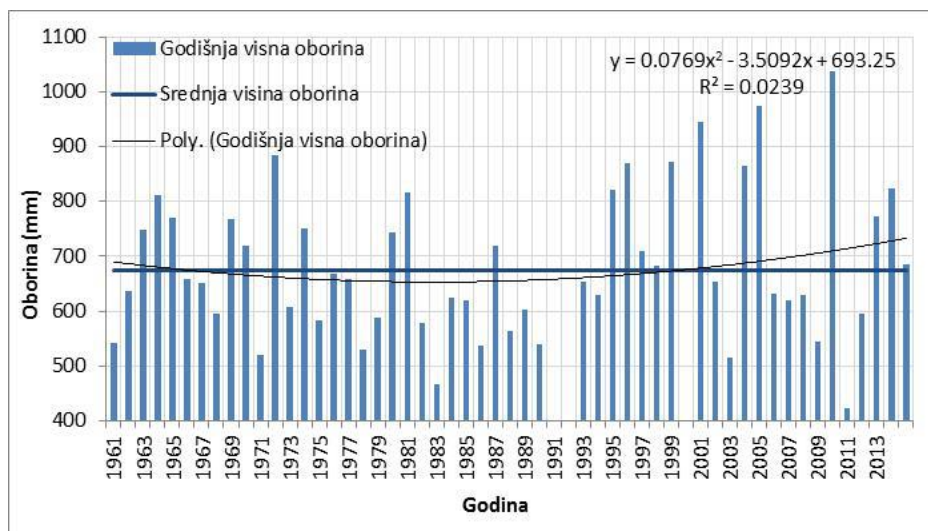


Slika 5.6 Srednja godišnja temperatura zraka za razdoblje od 1961. do 2015. god. za Osijek s polinom. ulaznim trendom srednjih god. temperatura zraka



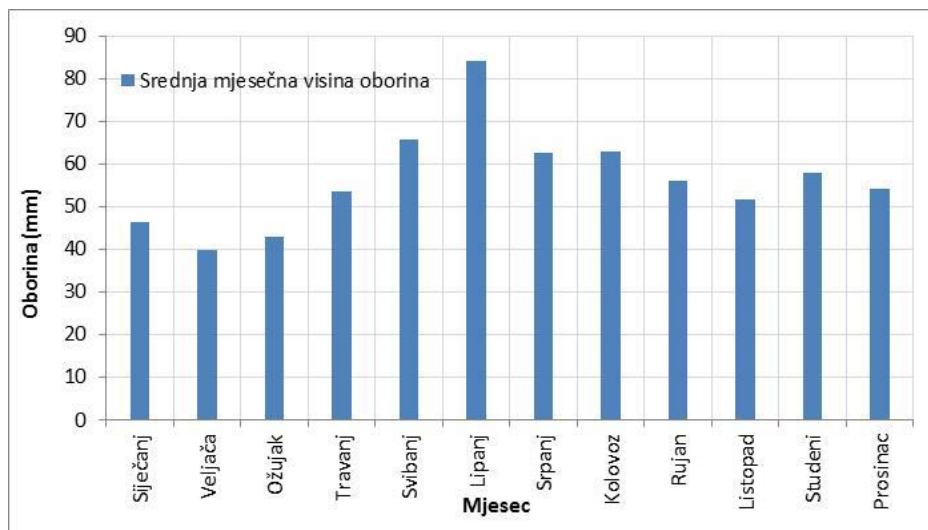
Slika 5.7 Srednje mjesečne temperatura zraka za razdoblje od 1961. do 2015. god. za Osijek

Trend srednjih godišnjih temperatura pokazuje porast od 1970-tih do 2015. god. Godina s najvećom srednjom temperaturom je bila 2000. god. kada je ona iznosila 12,9 °C, a najmanja srednja godišnja temperatura je zabilježena 1980. god. s vrijednošću 9,7 °C (slika 5.6). Tijekom promatranog razdoblja, najveće temperature su se u prosjeku pojavljivale tijekom srpnja (21,66 °C), a najmanje u siječnju (-0,39 °C) kako je i prikazano na slici 5.7. Unutar analiziranog niza u razdoblju od 1961. do 2015. god., najveće srednja mjesečna temperatura vrijednošću 24,8 °C zabilježena je u srpnju 2012. god., a najmanja od -7,7 °C u siječnju 1964. god.



Slika 5.8 Ukupne godišnje visine oborina za razdoblje od 1961. do 2015. god. za Osijek

Trend oborina prikazan na slici 5.8 pokazuje porast od 1980-th godina s tim da je najmanje oborina (317 mm) palo u 2000., a najviše u 2010. god. s iznosom od 1038 mm. Najviše oborina na promatranom području unutar razdoblja od 1961. do 2015. god. padne u lipnju sa srednjom vrijednosti od 84,10 mm, a najmanje tijekom veljače (39,84 mm) što se vidi na slici 5.9. Ekstremni mjeseci su bili srpanj 1972. god. kada je palo čak 273,5 mm oborina te listopad 1965. god. i prosinac 2013. god. kada nije zabilježena oborina.



Slika 5.9 Srednje mjesečne visine oborina za razdoblje od 1961. do 2015. god. za Osijek

Osim oborine i temperature, evapotranspiracija je također vrlo važan pokazatelj jer upućuje na količinu vode koja ispari sa slivne površine, a predstavlja sumarno isparavanje s tla i biljaka. Referentna evapotranspiracija izračunata je prema Blaney-Criddle metodi uzimajući u obzir

podatke zabilježene na meteorološkoj postaji Osijek prema sljedećem izrazu (FAO, 2016; Trajković, 2009):

$$ET_0 = c[p(0,46t + 8)] \quad (5.1)$$

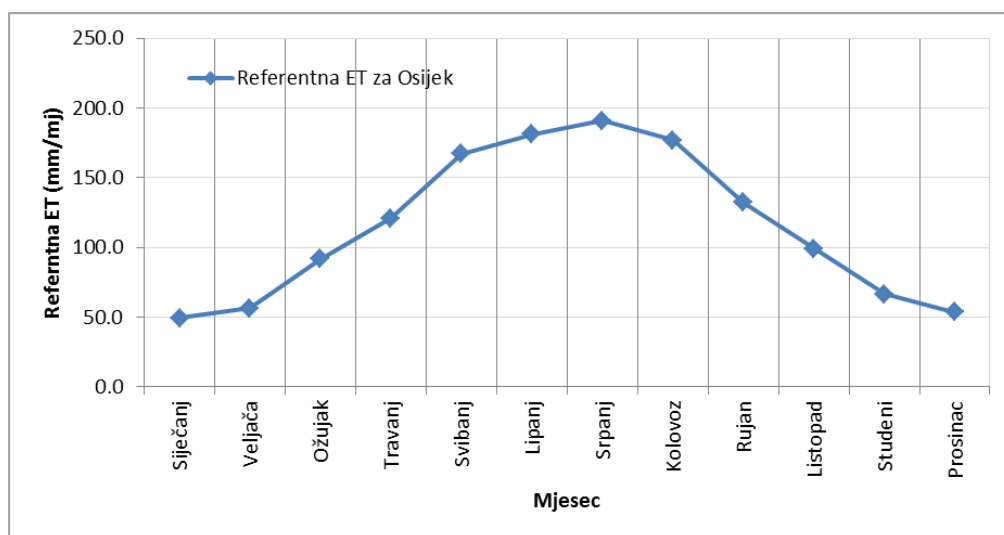
gdje je:

c-korekcijski faktor ovisan o relativnoj vlažnosti zraka, trajanju sunčeve svjetlosti i brzini vjetra [-];

p-mjesečni postotak dnevne svjetlosti [%];

t-srednja mjesečna temperatura [°C].

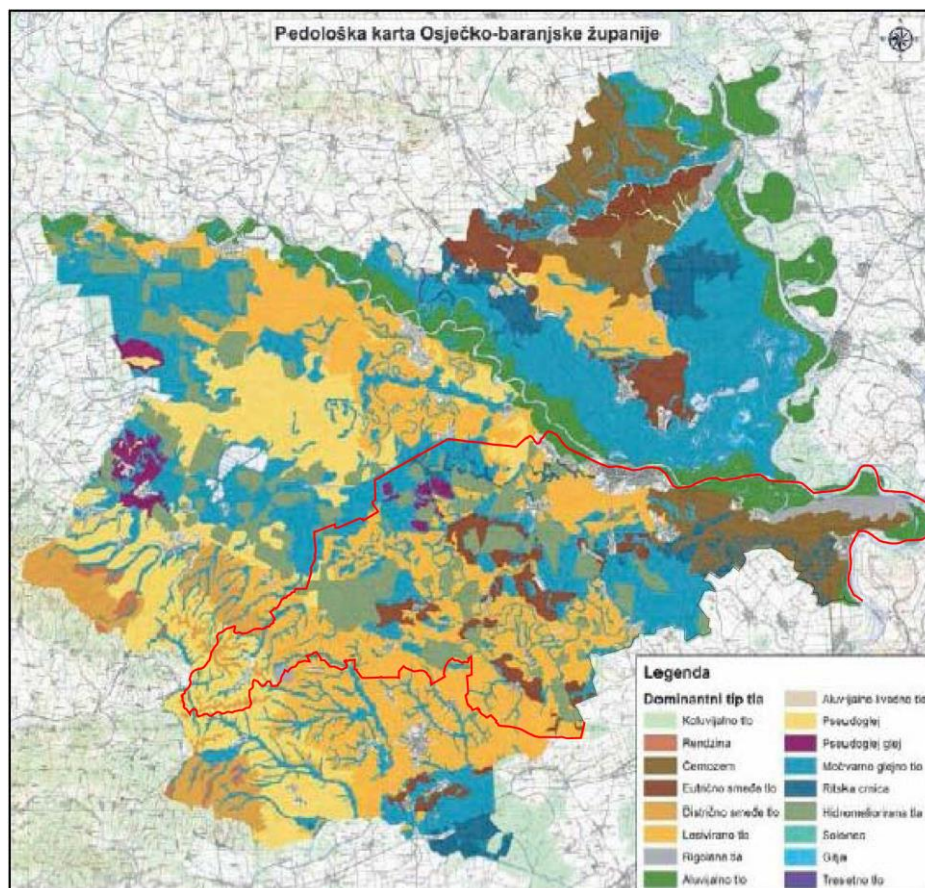
Izračunate srednje mjesečne vrijednosti referentne ET prema izrazu (5.1) nalaze se na slici 5.10. Najveće vrijednosti su tijekom ljetnih mjeseci s maksimumom u srpnju, a najmanje u siječnju i prosincu.



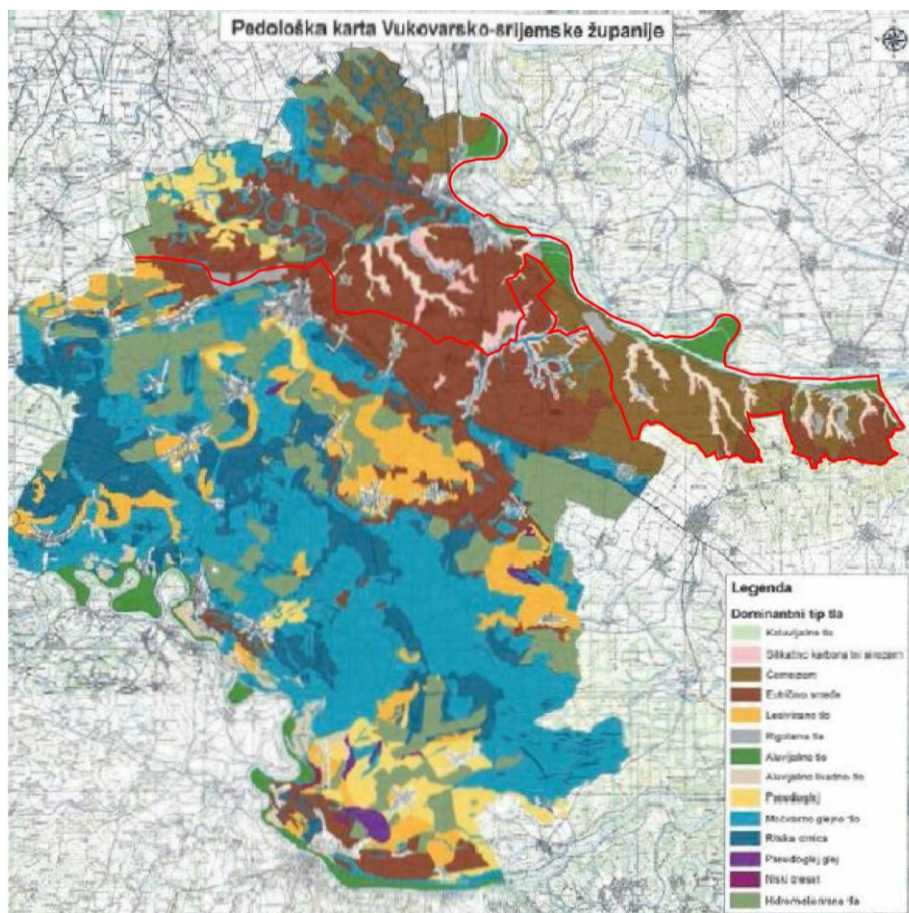
Slika 5.10 Srednje mjesečne vrijednosti referentne ET za Osijek

5.5. Pedološke značajke slivnog područja

Kako se promatrano slivno područje nalazi se na području Osječko-baranjske i Vukovarsko-srijemske županije, mjerodavne karte za određivanje vrste tla su pedološke karte te dvije županije (slike 5.11 i 5.12).



Slika 5.11 Pedološka karta Osječko-baranjske županije s naznačenom granicom sliva
(Lončarić, 2014)



Slika 5.12 Pedološka karta Vukovarsko-srijemske županije s naznačenom granicom sliva
(Lončarić, 2014)

Na slivu rijeke Vuke ukupno se nalazi 18 tipova tala i njihovih nižih jedinica na razini podtipova, varijeteta i formi. Od tih 18 tipova, 9 pripada automorfnim, 8 hidromorfnim, a 1 subakvalnim tlima. Podjela unutar navedenih tipova tla, kao i njihove karakteristike, navest će se u nastavku (Lončarić, 2014; Studija vodnogospodarskog uređenja sliva rijeke Vuke, 2011).

5.5.1. Automorfna tla

Automorfna tla nastaju u uvjetima deficitarnog i normalnog vlaženja oborinskom vodom koja se slobodno procjeđuje unutar profila tla. To su tla bez dopunskog vlaženja i bez dužeg zadržavanja vode u profilu tla. Automorfnim tlima pripadaju koluvijalna tla, sirozem, ranker, redzina, černozem, euterična smeđa tla, distrična smeđa tla, lesivirana i rigolana tla.

Koluvijalna tla (koluvij) su dublja tla koja se akumuliraju u podnožju padina uslijed premještanja tla. Upravo je to i uzrok njihovoj velikoj varijabilnosti u svojstvima. Povišeni i

jače nagnuti pristanci su pliće ekološke dubine, dok donji i blaže nagnuti imaju veći udio sitnice zbog čega su dobra oranična tla.

Sirozem se javlja na rastresitom supstratu u zoni erodibilnih prapora i lesa. To su uglavnom predjeli s izraženom erozijom tla. Sirozemi su manje plodna tla u odnosu na koluvije i rendzine s kojima najčešće dolazi u nizu.

Ranker (humusno silikatno tlo) je tlo najčešće A-C stadija razvoja, gdje je A humusno akumulativni horizont, a C rastresita matična stijena. Predstavlja plitko tlo do 40-ak cm dubine prekriveno šumom. Zauzima uglavnom brdska područja većih nagiba na metamorfnim stijenama.

Redzina je humusno akumulativno tlo AC građe koje je na području sliva razvijeno na laporima i mekim vapnencima.

Černozem je vrlo plodno tlo koje se nalazi na najistočnijem dijelu sliva. Ova je vrsta razvijena na karbonatnom matičnom supstratu. Profil je A-AC-C, gdje je AC prijelazni horizont. Mehanički sastav je izrazito povoljan i uglavnom je praškasto ilovaste do praškasto glinasto ilovaste teksture. Ima veliku ukupnu poroznost i dobrog je kapaciteta za vodu i zrak, a ograničavajući faktor je nedostatak vode.

Euterično smeđe tlo (euterični kambisol) na ovom se području javlja na lesu i pijescima dina u specifičnim geomorfološkim uvjetima. Profil je građe A-B(v)-C, gdje je B(v) kambični horizont. Vrlo je pogodno za poljoprivredu zbog povoljnih pedofizikalnih svojstava i dobre vododrživosti. Tekstura ovih tala je ilovasta do praškasto glinasto ilovasta, poroznost im je osrednja do velika, a osrednji je i kapacitet tla za vodu. Ograničavajući faktor i kod ove vrste tla je nedostatak vode.

Distrično smeđe tlo ili distrični kambisol, javlja se na ovom području uglavnom na zapadnome dijelu na mjestima viših nadmorskih visina i to na metamorfnim stijenama i ilovačama. Uslijed toga im je plodnost heterogena, a ovisi i o dubini, nagibu terena i sličnim svojstvima. Ona na stijenama su većinom pod šumama, a ona na ilovačama se koriste za poljoprivrednu proizvodnju. Takva tla karakteriziraju povoljna pedofizikalna svojstva, osrednja do velika poroznost, kao i osrednji do veliki kapacitet tla za vodu i zrak.

Lesivirano tlo pripada klasi eluvijalo-iluvijalnih tala s građom profila A-E-B-C, gdje je E eluvijalni horizont, a B iluvijalni. Važno je i kao oranično i kao šumsko tlo. Diferencirano je

po pedofizikalnim svojstvima u kojima se izdvaja gornji, rahli dio sitno mrvičaste do praškaste strukture i praškasto ilovaste teksture.

Rigolano tlo (Rigosol) je nastalo uslijed duboke obrade i miješanja horizonata čime je uz unošenje dodatnih materija, stvoren novi antropogeni horizont. Vrlo su pogodna za biljnu proizvodnju.

5.5.2. Hidromorfna tla

Hidromorfna tla nastaju uslijed prekomjernog vlaženja oborinskom vodom ili stranim vodama kao što su kapilarne, poplavne, podzemne vode koje nisu ni zaslanjene ni alkalizirane. Najčešće se nalaze ispod 100 m nadmorske visine. Klase hidromorfni tala koje se nalaze na slivnom području su pseudoglej, pseudoglej-glej, aluvijalno livadno tlo, močvarno glejno tlo, ritska crnica i niski treset.

Pseudoglej je važan za razvoj poljoprivrede unatoč ograničenim pedofizikalnim i pedokemijskim svojstvima. Za pseudoglej je karakteristična izmjena suhog i vlažnog razdoblja u kojima se odvijaju procesi oksidacije i redukcije što mu daje sivo-hrđastu boju. Na dubini od 35 do 45 cm ima nepropustan ili teže propustan pseudoglejni horizont na kojemu stagnira voda.

Pseudoglej-glej je rasprostranjeno na prijelazu iz holocenskih prema pleistocenskim nanosima, a predstavlja kombinaciju pseudogleja i hipogleja s kombinacijom vlaženja već unutar jednog metra dubine. Tekstura mu je ilovasta do praškasto glinasto ilovaste, ali kao i pseudoglej, ima teže propusni horizont.

Aluvijalno livadno tlo ili (Humofluvisol) je tlo s izraženim kolebanjem podzemne vode koja najčešće ostaje ispod dubine od jednog metra. Postanak ovog tla je rezultat fluvisola i obrane od poplava. Vrlo je pogodno za poljoprivredu ako je ilovaste teksture s humusno kumulativnim horizontom. Kako je fluvisol (aluvijalno tlo) riječni nanos, ovo se tlo formira uz riječni poloj koji je pod utjecajem poplavnih voda i novog nanosa kojeg donose.

Močvarno glejno tlo (Euglej) je dosta zastupljen tip tla na promatranom području, a nalazi se na nižim nadmorskim visinama. Unutar jednog metra dubine karakterizira ga prekomjerno vlaženje podzemnim i stagnirajućim površinskim vodama, ali i poplavnim vodama. Obzirom na porijeklo vode, razlikuju se hipoglej i amfiglej. Općenito ova tla imaju nepovoljan

vodozračni odnos, tešku teksturu, visoku plastičnost, koherentnu strukturu i nepovoljne konzistentne karakteristike.

Ritska crnica (Humoglej) je močvarno tlo pod utjecajem oscilirajuće podzemne vode, a zauzima istočne predjele ovog područja. Uglavnom je povoljne ilovaste do glinaste strukture, dok manjim dijelom može biti i glinasto. Upravo ta povoljna struktura osigurava dobre uvjete za procjeđivanje suvišne vode. Mogu biti vrlo plodna tla s potencijalom za uspješno provođenje melioracijskih radova.

Niski treset se rijetko javlja, a zauzima najniže položaje starih meandara, jezera i polja koja su uglavnom pod vodom.

5.6. Hidrogeološki uvjeti

Geološku podlogu brdskog dijela sliva rijeke Vuke čine naslage tercijara i kvartara, dok doline koje se nalaze uz rijeku Vuku i veće pritoke izgrađuju pleistocensko-holocenski fluvijalni sedimenti pjeskovitih šljunaka pokrivenih prašinastim glinama. Na te fluvijalne naslage se nadovezuju praporne prašinate gline i kontinentalni prapor u središnjem dijelu sliva. Prema južnom dijelu sliva geološke podloge se sastoje od prapora, odnosno poroznog eolskog sedimenta pleistocena koji je podložan eroziji. Na dubinama od 2 do 4 metra nalazi se sporoprocjedna podina koja slijedi vanjsku morfologiju terena (Studija vodnogospodarskog uređenja sliva rijeke Vuke, 2011).

Općenito gledajući, ovo se područje nalazi na teritoriju Dravske potoline. Ukupne debljine propusnih slojeva unutar kvartarnog vodonosnog kompleksa koje pripadaju tom području dosežu i do 100 m. Debljine koje ne prelaze 50 m mogu se naći na južnom dijelu Dravske depresije prema Đakovačko-vinkovačkom i Vukovarskom ravnjaku te prema Bijelom brdu i Erdutu. Na dubini do 120 m nalazi se čak 80% ukupne debljine vodonosnih slojeva s tim da prvih 50 do 150 m kvartarnog vodonosnog kompleksa sadrži veći postotak propusnih naslaga. Najveća dubina pojedinačnih slojeva iznosi do 40 m, a ukupan broj slojeva se kreće od 5 do 17 što rezultira velikom heterogenošću u naslagama. Heterogenost je prisutna i u horizontalnom smislu zbog učestalih istanjenja i isklinjavanja pojedinih slojeva kao što je to na području ruba Krndije i Bijelog brda te Erduta (Bačani, 1997).

Litološki sastav propusnih slojeva čine u većoj mjeri pijesak te u manjoj šljunak, a nepropusnih, odnosno slabopropusnih, prah i glina s dominacijom praha. Pijesak je sitno do

srednjozrnast s jednoličnim koeficijentom ujednačenosti ($U=D_{60}/D_{10}$). Sitne valutice šljunka nalaze se obično pri dnu debljih pjeskovitih slojeva (Bačani, 1997).

Krovina vodonosnog kompleksa je uz rijeke Dravu i Vuku debljine do 10 m, a na ostalim predjelima između 10 i 30 m. Litološki sastav krovine čine prašinate gline do glinovitog praha s lećama ili proslojcima pijeska (Bačani, 1997).

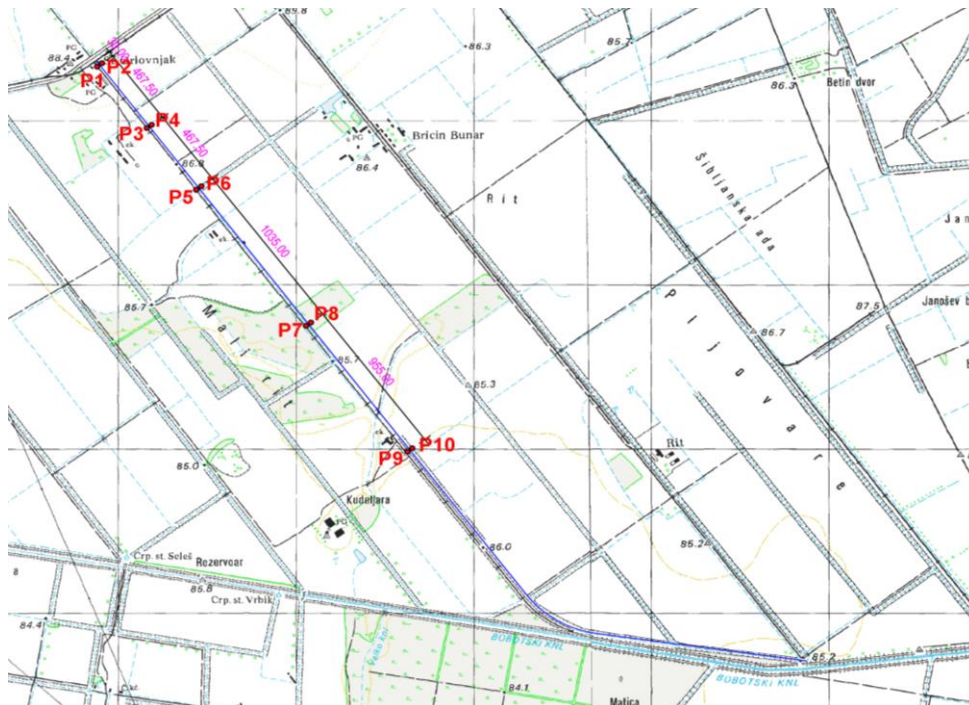
Razine podzemne vode prate reljefnu strukturu terena i vertikalnog su karaktera. Smjer kretanja podzemnih voda je od jugozapada prema istoku i sjeveroistoku. Obnavljaju se infiltracijom oborina dok se procjeđivanje iz vodotoka u prirodnim uvjetima može zanemariti. Do procjeđivanja može doći za vrijeme visokih voda u inundacijskim područjima Drave i Dunava. Vrijednost efektivne infiltracije je u granicama 7 do 30% godišnjih oborina, ali se kreće najčešće oko 16% srednjih godišnjih oborina. Zbog hidromelioracijskih radova na području sliva rijeke Vuke uslijed kojih se veliki dio oborina odvodi drenažnim cijevima i kanalima u površinske vodotoke, vrijednost efektivne infiltracije može biti i manja (Studija vodnogospodarskog uređenja sliva rijeke Vuke, 2011; Bačani, 1997).

5.7. Terenska mjerenja

Kako je na modelu cijelog sliva teško utvrditi i kvantificirati utjecaj vegetacije na pronos nitrata, provode se dvogodišnja terenska mjerenja na pokusnoj dionici melioracijskog kanala Pumpa Orlovnjak. Ovaj se kanal nalazi južno od Osijeka između naselja Antunovac i Tenja, a pripada slivnom području rijeke Vuke. Duljine je 6+072 km, a ulijeva se u Bobotski kanal koji se u blizini Vukovara ulijeva u rijeku Vuku. Pokusna dionica na kojoj se provode istraživanja nalazi se na uzvodna 3 km kanala kako bi se eliminirao utjecaj uspora Bobotskog kanala (slika 5.13). S lijeve strane kanala nalaze se poljoprivredne parcele na kojoj se redovno primjenjuje prihrana uzgajanih kultura u obliku dušičnih gnojiva.

Tijekom proljeća 2014. god. na bankine kanala ugrađeno je 10 plitkih piezometara. Jedan je oštećen netom poslije ugradnje (P7) pa se istraživanje provodilo na ostalih 9. Njihove su lokacije naznačene na slici 5.13. Parno označeni piezometri su smješteni odmah uz poljoprivredne parcele na lijevoj obali kanala, a neparno na desnoj uz prilazni put. Piezometri su od PVC cijevi promjera 7 cm dubine 5 metara, a filtri se nalaze između 2. i 5. metra. Odabrani su plitki piezometri iz nekoliko razloga. Kako je već ranije rečeno, koncentracija nitrata opada s dubinom zbog utjecaja denitrifikacije i razrjeđenja što znači da se najveća količina nitrata nalazi u prvim nekoliko metara. Osim toga, na analiziranom području tlo se

sastoji od jednakih udjela krupnog praha, praha i gline s malim primjesama krupnog i sitnog pijeska (slika 5.14). Takva glinasto praškasta struktura tla utječe na kretanje vode i pronosa onečišćenja čime se sprječava njihova brza perkolacija prema dubljim slojevima.



Slika 5.13 Kanal Pumpa Orlovnjak s naznačenom lokacijom piezometara (Dadić & Tadić, 2015)



Slika 5.14 Pedološki profil tla na pokusnoj dionici kanala (Dadić & Tadić, 2015)

Od lipnja 2014. god. su dva puta mjesečno, otprilike u dvotjednim intervalima, mjerene razine podzemnih voda i uzimani uzorci koji se nošeni na laboratorijsku analizu kako bi se odredila koncentracija nitrata. Uzorkovanje se vršilo tako što se prvo crpila količina vode koja je stajala u piezometru, a tek nakon toga se voda uzimala za analizu. Sva su terenska mjerenja i uzimanje uzoraka vršena u ranim jutarnjim satima, a su uzorci su čuvani na niskoj temperaturi do laboratorijske analize. Pri svakom uzorkovanju, pratio se stupanj obraslosti kanala vegetacijom (slika 5.15).



Slika 5.15 Dionica kanala prije i poslije košnje tijekom lipnja i srpnja 2014. god. (Dadić & Tadić, 2015)

Na poljoprivrednoj parceli uz piezometre P-2, P-4 i P-6 su uzgajane od 2014. do 2016. godine soja i pšenica, na onoj uz piezometar P-8 pšenica, grašak te sjemenski kukuruz. Na posljednjoj parceli, uz P-10, je uzgajana lucerna. Prihrana u obliku KAN (135 kg/ha) je dodana u proljeće 2014., a gnojnica (122,4 i 75,54 m³/ha) u srpnju 2014. Koncentracije nitrata zabilježene poslije prihrane su služile kao ulazno opterećenje u model.

5.8. Laboratorijska analiza

Koncentracija nitrata je u laboratoriju određivana spektrofotometrijskom metodom prema normi HRN ISO 7890-1. Uzorci za analizu su pripravljeni odmah nakon uzorkovanja. U slučajevima kada to nije bilo moguće, ostavljani su u hladnjaku na 2-5 °C. Ako su uzorci sadržavali suspendiranu tvar, analizirali su nakon taloženja ili filtracije.

Prije samog određivanja koncentracije nitrata, pripremljena je kalibracijska krivulja na način da se u sedam odmjernih tikvica od 100 ml pipetiralo 1, 2, 5, 10, 15, 20, i 25 ml standardne otopine nitrata (100 mg/l) i nadopunilo ultračistom (milli Q) vodom. Tako priređene otopine

sadržavaju 1, 2, 5, 10, 15, 20 i 25 mg nitrarnog dušika po litri (N-NO_3^-). Otopine su stabilne oko mjesec dana.

U odmjerne tikvice se otpipetira 15 ml MIX kiseline, 2 ml uzorka (ili priređenog razrjeđenja), 2 ml 2,6-dimetilfenolne otopine i dobro promiješa. Nakon 30 minuta, mjerila se apsorbancija na 324 nm u kivetama od 10 mm. Za slijepu probu korištena je milli Q voda.

Rezultati se očitaju iz kalibracijske krivulje i izraženi su kao NO_3^- .

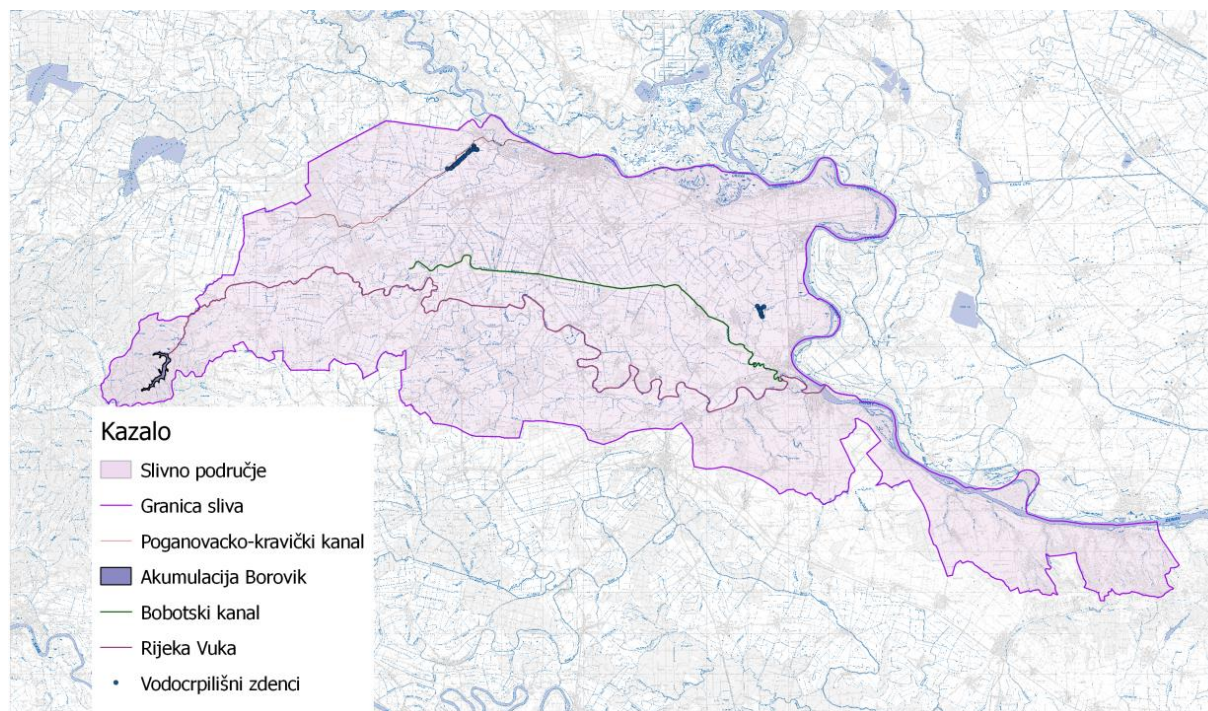
5.9. Numerički model

Trodimenzijski model strujanja podzemne vode i pronosa nitrata rađen je u računalnom programu GMS 10.0 (Groundwater Modeling System). Model strujanja podzemne vode rađen je pomoću programskog paketa MODFLOW, a pronos nitrata pomoću paketa MT3DMS. Oba su paketa, kao i broji drugi, integrirani u programu GMS. Modeliranje je rađeno sljedećim redoslijedom:

1. stvaranje konceptualnog modela sliva sa svim pripadajućim rubnim uvjetima i ulaznim podacima;
2. simulacija strujanja podzemnih voda u stacionarnim uvjetima koji odgovaraju vegetacijskom razdoblju 2006. godine i stacionarnim uvjetima (*steady state* simulacija);
3. kalibracija modela strujanja podzemnih voda podacima na temelju razinama vode dobivenim od DHMZ-a;
4. parametarska analiza;
5. unos ulaznih podataka za simulaciju nestacionarnog strujanja (*transient* simulacija);
6. simulacija od 2006. do 2015. godine;
7. modeliranje pronosa nitrata na području sliva s početnim razinama podzemnih voda iz ljeta 2014. godine kada su započeta terenska mjerenja;
8. kalibracija modela pronosa nitrata slivnog područja podacima dobivenim od Hrvatskih voda;
9. parametarska analiza;
10. konverzija modela sliva na manje područje gdje su vršena terenska ispitivanja;
11. kalibracija i određivanje konstante brzine reakcije prvog reda na temelju mjerenih koncentracija nitrata uz desnu obalu kanala.

5.9.1. Konceptualni model

Kako je ranije opisano u poglavlju 4.3, modeliranje započinje stvaranjem konceptualnog modela. On sadrži sve procese i podatke vezane uz ponašanje analiziranog sliva. Konceptualni model slivnog područja rijeke Vuke (slika 5.16) nastao je unošenjem GIS slojeva (*shapefile*) i odgovarajućih ulaznih podataka i rubnih uvjeta. Na sjevernoj i istočnoj granici rubne uvjete predstavljaju rijeke Drava i Dunav, dok je na ostalim granicama uvjet da nema tečenja. Vodostaji Drave i Dunava, kao i ostali podatci uvršteni u konceptualni model odnose se na 2006. godinu za koju je rađen prvi model. Osim Drave i Dunava, u konceptualni model su uvršteni svi važniji i veći vodotoci na slivnom području, a to su rijeka Vuka, Bobotski kanal i Poganovačko-kravički kanal. Svi drugi manji vodotoci i kanali su njihovi pritoci pa su na indirektan način i oni uzeti u obzir prilikom stvaranja konceptualnog modela. Osim njih, dio modela je i akumulacija Borovik koja predstavlja najveću stajaćicu na slivnom području. Navedeni vodotoci i jezero su, osim svojim položajem, opisani visinskim kotama dna i vodostajima što je preuzeto iz sljedećih projekata: Kanal Bobotski, geodetski snimak izvedenog stanja, 2003; Glavni projekt uređenja Poganovačko-kravičkog kanala km 4000-km 18+000, 1997; Idejno hidrološki projekt odvodnih kanala na ukupnom slivu rijeke Vuke, 1988. Kako bi se pravilno modelirala izmjena vode između vodotoka i podzemlja, potrebni su podatci i o provodljivosti dna. Sve navedeno se nalazi u tablici 5.1. Osim vodnih tijela, u konceptualni model ulaze i sva veća crpilišta na promatranom području. Ona se također unose kao poseban GIS sloj. Pridružuju im se podatci o količini vode koja se crpi iz njih. Na slivu rijeke Vuke to su crpilišta Vinogradi s 18 zdenaca i crpilište Trpinja kod Vukovara s 12 zdenaca. Svakom se zdencu pridružuje protok od 40 l/s (Bačani, 1997).



Slika 5.16 Elementi konceptualnog modela slivnog područja rijeke Vuke

Tablica 5.1 Ulazni podatci za konceptualni model

Vodno tijelo	Stacionaža [rkm]	Kota dna [m.n.m.]	Vodostaj (SV) [m.n.m.]	Provodljivost [(m ² /d)/m] [*]
Drava	0+543	66,26	79,47	20000
	28+850	76,41	82,11	
Dunav	1382	69,12	80,81	20000
	1298	65,25	76,59	
Vuka	0+100	75,60	78,47	407
	111+900	86,86	89,73	
Bobotski kanal	0+000	77,00	79,08	200
	19+500	81,25	83,63	
Poganovačko-kravički kanal	4+000	84,28	87,48	200
	18+000	87,46	90,18	
Borovik	-	136,46	144,05	200

^{*}-za provodljivost dna akumulacije mjerna jedinica je (m²/d)/m²

Provodljivost za vodotoke je izračunata preko izraza (Mehl & Hill, 2010; Barth, 2006; Harbaugh et al., 2000):

$$C = \frac{k}{t} lw \quad (5.2)$$

gdje je:

C-provodljivost po jedinici duljine [(m²/d)/m];

k-hidraulička vodljivost [m/dan];

l-duljina toka [m];

w-širina vodnog lica [m];

t-debljina dna vodotoka [m].

Provodljivost za jezero je izračunata preko izraza (Merritt & Konikow, 2000):

$$C = \frac{k}{t} A \quad (5.3)$$

gdje je:

C- provodljivost po jedinici površine [(m²/d)/m²];

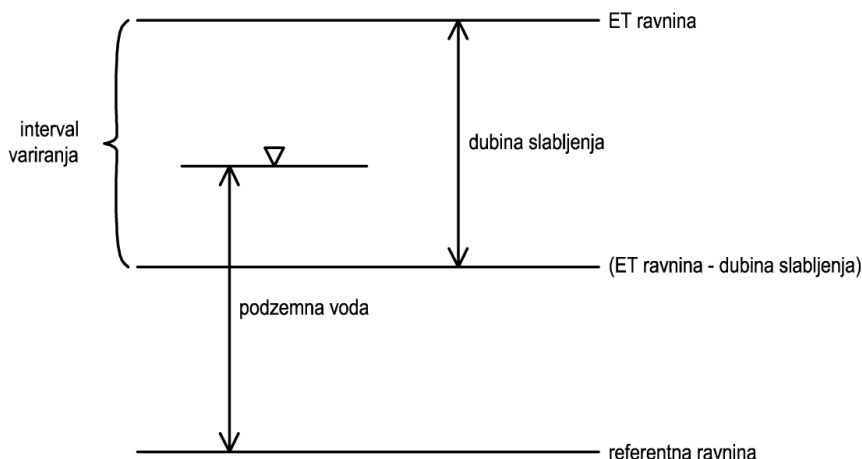
A-površina poprečnog presjeka;

t- debljina dna jezera [m].

Vrijednosti parametara k i t za potrebe računanja provodljivosti preko izraza (5.2) i (5.3) preuzete su iz literature (Bara et al., 2014; Bačani, 1997).

Uz rubne uvjete i podatke o vodotocima i jezeru, važan ulazni podatak je i infiltracija koja je definirana kao 20% ukupnih srednjih godišnjih oborina zabilježenih na meteorološkoj postaji Osijek. Vrijednost infiltracije je podložna promjeni uslijed kalibracije modela.

Evapotranspiracija definira gubitak vode u modelu i određena je kao srednja vrijednost obzirom na vegetacijsko razdoblje (od travnja do listopada) i iznosi 0,0027 m/dan unutar njega, a u ostalom, vanvegetacijskom razdoblju iznosi 0,0011 m/dan za 2006. godinu. Osim same veličine evapotranspiracije koja se izražava u m/dan, za unos evapotranspiracije u model potrebna su još dva parametra, a to su ravnina evapotranspiracije (engl. *surface elevation*) i dubina slabljenja (engl. *extinction depth*). Njihova značenja i međusobna povezanost prikazani su na slici 5.17.



Slika 5.17 Konceptualne razine korištene za simulaciju evapotranspiracije (Banta, 2000)

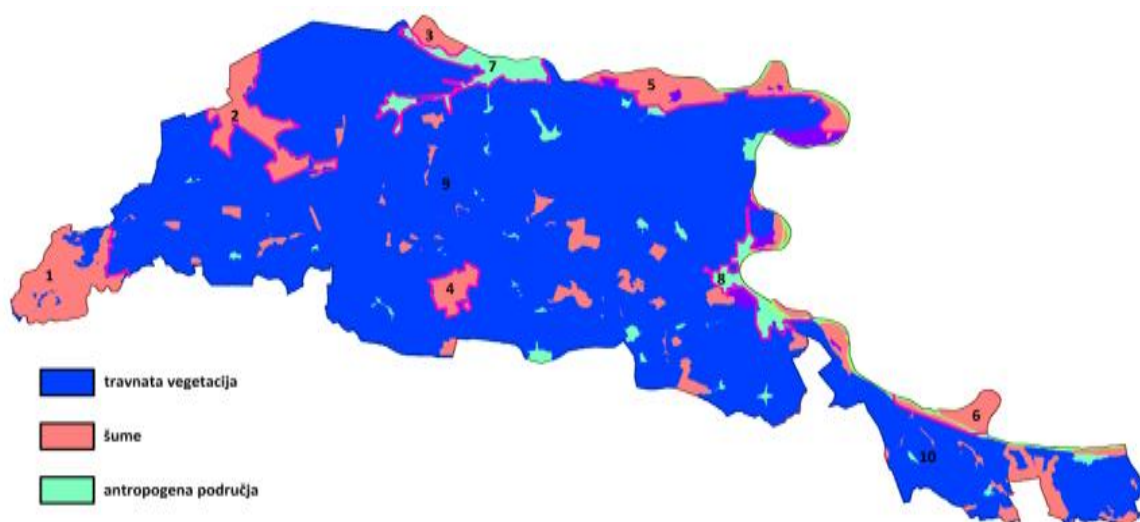
Ravnina evapotranspiracije je parametar koji ovisi o geometriji modela, dok vrijednost dubine slabljenja ovisi o vrsti tla i pokrova (tablica 5.2).

Tablica 5.2 Vrijednost dubine slabljenja u [cm] obzirom na vrstu tla i tip pokrova (Shah et al., 2007)

Vrsta tla	Tip pokrova zemljišta		
	Golo tlo	Travnata vegetacija	Šuma
Pijesak	50	145	250
Ilovasti pijesak	70	170	270
Pjeskovita ilovača	130	230	330
Pjeskovito-glinasta ilovača	200	300	400
Pjeskovita glina	210	310	410
Ilovača	265	370	470
Praškasta glina	335	430	530
Glinovita ilovača	405	505	610
Praškasta ilovača	420	515	615
Prah	430	530	630
Praškasto-glinovita ilovača	450	550	655

Vrsta tla	Tip pokrova zemljišta		
	Golo tlo	Travnata vegetacija	Šuma
Glina	620	715	820

Kako bi se unijela u model točna vrijednost dubine slabljenja, potrebno je definirati područja s različitim tipovima tla i pokrovom. Tip tla je preuzet s pedološke karte županija, a pokrov tla iz CLC baze podataka. Poligoni s različitim pokrovima tla kreirani su pomoću navedene baze i GIS alata (slika 5.18) i unešeni u model kao poseban *shapefile* sloj. Na ovaj su način u model uvršteni tipovi tla na slivnom području opisani u poglavlju 5.5, kao i njihova prostorna rasprostranjenost.



Slika 5.18 Poligoni s naznačenim brojem za definiranje dubine slabljenja

Uzimajući u obzir pokrov zemljišta, vrstu tla, definirane dubine slabljenja su prikazane u tablici 5.3. koje su povezane s naznačenim poligonima u modelu.

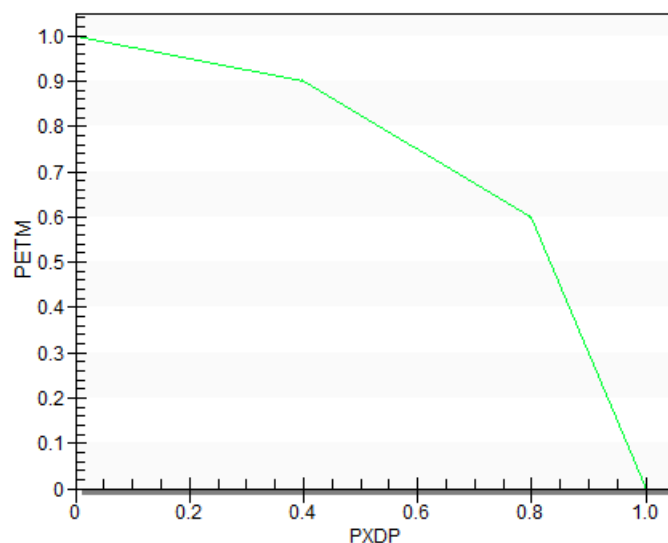
Tablica 5.3 Definirane vrijednost dubina slabljenja za poligone

Redni broj poligona	Pokrov	Tip tla	Mehanički sastav tla	Dubina slabljenja [cm]
1	šuma	lesivirano	ilovasto-glinovito	610

Redni broj poligona	Pokrov	Tip tla	Mehanički sastav tla	Dubina slabljenja [cm]
2	šuma	lesivirano	ilovasto glinovito	610
3	šuma	lesivirano	ilovasto glinovito	610
4	šuma	lesivirano	ilovasto glinovito	610
5	šuma	aluvijalno	pjeskovito-ilovasto	330
6	šuma	aluvijalno	pjeskovito-ilovasto	330
7	antropogeno područje	lesivirano	ilovasto glinovito	405
8	antropogeno područje	euterično smeđe	ilovasto	265
9	trava	lesivirano, euterično smeđe, močvarno glejno	ilovasto, praškasto-ilovasto	432*
10	trava	černozem	praškasto-ilovasto	515

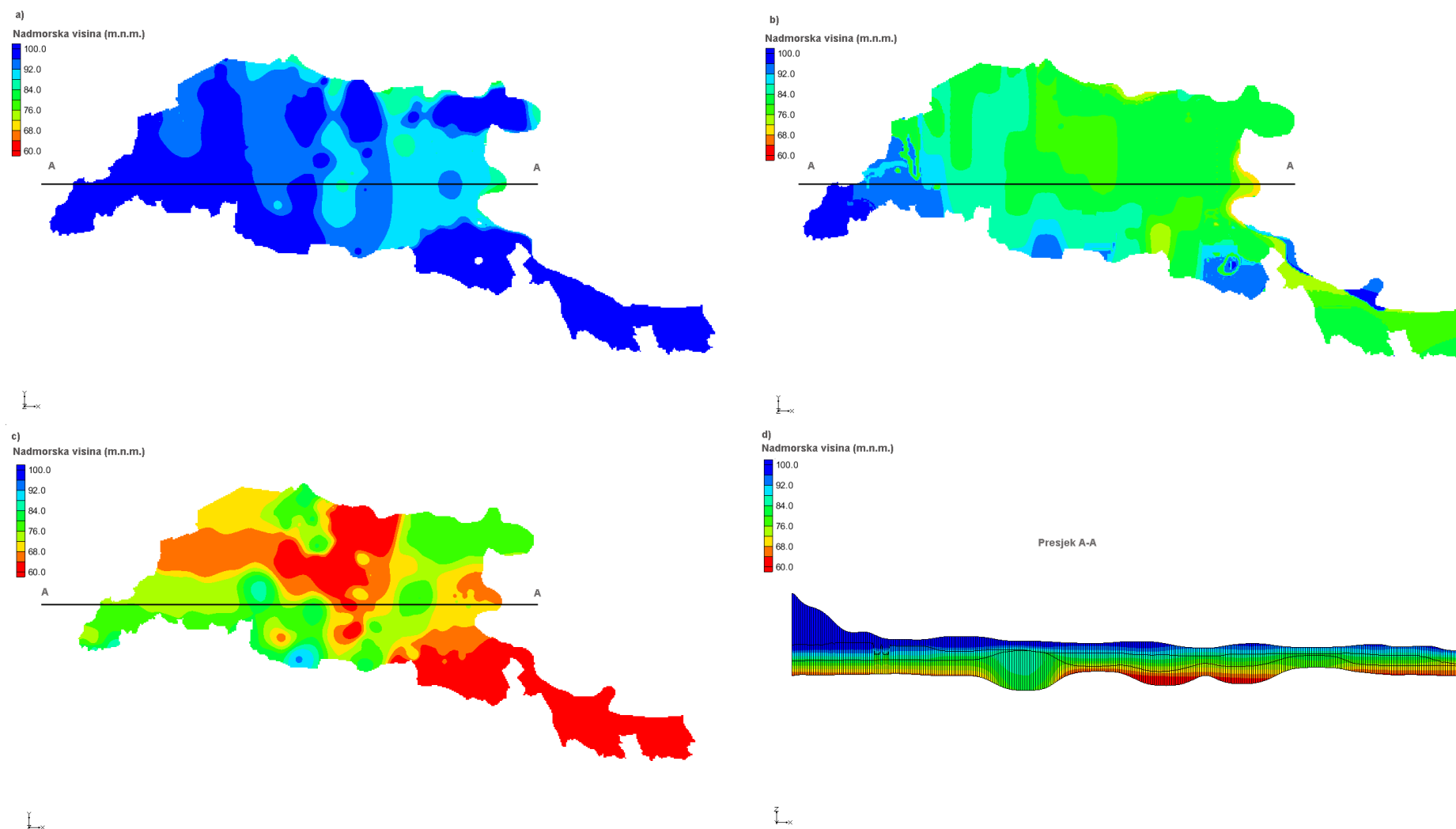
*srednja vrijednost (370,505 i 420 cm)

Evapotranspiracija se odvija u maksimalnom iznosu kada je razina podzemne vode na ili iznad ravnine evapotranspiracije. Ako razina vode padne ispod dubine slabljenja, evapotranspiracija je 0. Između te dvije točke, evapotranspiracija može varirati linearno ili nelinearno. Prema (Shah et al., 2007), nelinearno ponašanje bolje opisuje ponašanje evapotranspiracije u realnim uvjetima pa je definirano u modelu nelinearnim segmentnim krivuljama. Početak i kraj segmenata definirani su udjelom (od 0 do 1) dubine slabljenja (PXDT koordinata) i udjelom evapotranspiracije (PETM koordinata). Dubina slabljenja iznosi 0 u ravnini evapotranspiracije, a na dnu intervala 1, dok je veličina evapotranspiracije 1 u ravnini, a na dnu intervala 0. Izgled krivulje korištene u modelu prikazan je na slici 5.19.



Slika 5.19 Nelinearna segmentna krivulja korištena u modelu

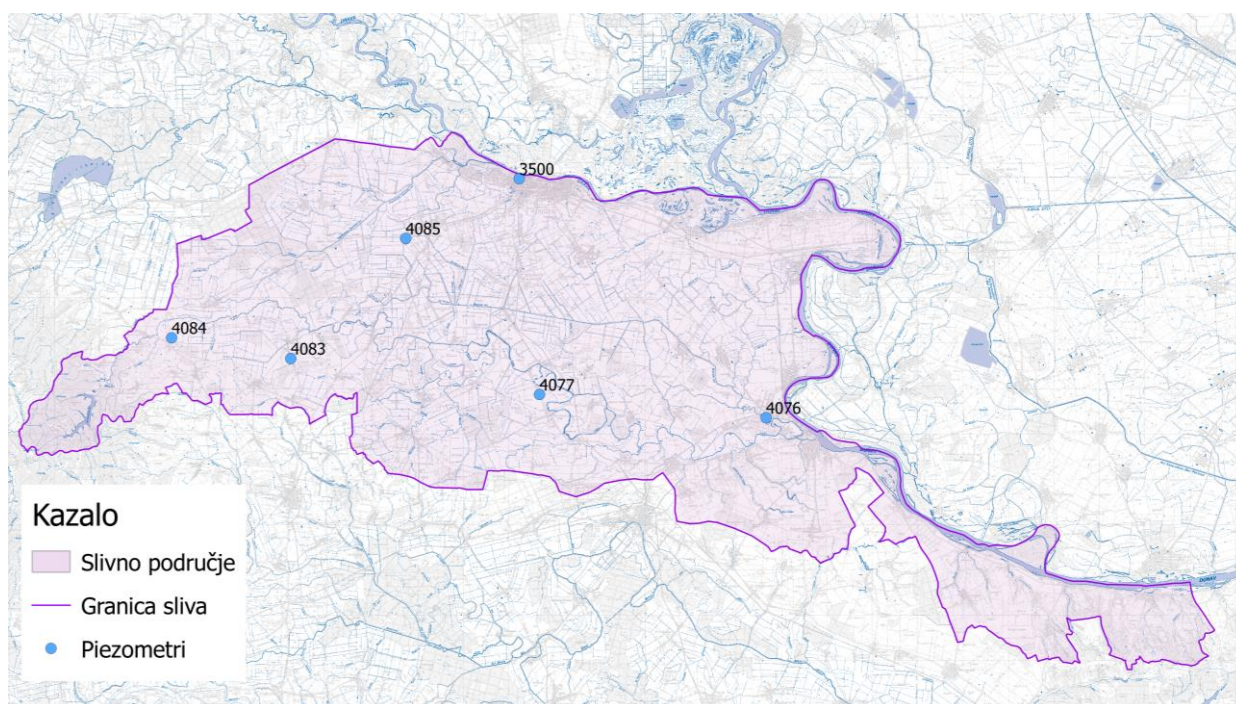
Važan dio konceptualnog modela čine slojevi tla. Kako je opisano u poglavlju 5.6, ovo područje karakterizira velik broj slojeva i velika heterogenost u naslagama. Kako bi se takav složeni realni sustav transformirao u konceptulani, a zatim i numerički model, potrebno je uvesti određena pojednostavljenja u vidu grupiranja sličnih naslaga ili zanemarivanja tankih proslojaka i manjih leća. Tako su na području sliva rijeke Vuke izdvojena tri sloja. Poprečni presjek prikazan je na slici 5.20. Prvi se sloj, kao i treći, sastoji od slabopropusnih naslaga praha i gline gdje je vrijednost hidrauličke vodljivosti 0,00864 m/dan, dok drugi sloj čini pijesak. Vrijednost hidrauličke vodljivost drugog sloja iznosi 15,42 m/dan.



Slika 5.20 Prikaz visina slojeva terena s naznačenim poprečnim presjekom (a-1.sloj, b-2.sloj, c-3.sloj, d-poprečni presjek)

Za sve slojeve i zone vrijednosti efektivne poroznosti iznose 0,2, ukupne totalne poroznosti 0,25 i vertikalne anizotropije 10 (Gjetvaj et al., 2011).

Preko 3D mreže gdje se unosi veličina ćelija u sva tri smjera, konceptualni model se pretvara u numerički uz odgovarajuće matematičke izraze (4.25). Točnost izlaznih rezultata se postiže kalibracijom modela. Kako bi se ona mogla izvršiti, prikupljene su vrijednosti razina podzemne vode od Državnog hidrometeorološkog zavoda. Lokacije piezometara korištenih za kalibraciju modela prikazane su na slici 5.21. Piezometri su odabrani, osim po odgovarajućoj lokaciji, i po raspoloživom nizu izmjerenih razina podzemne vode.

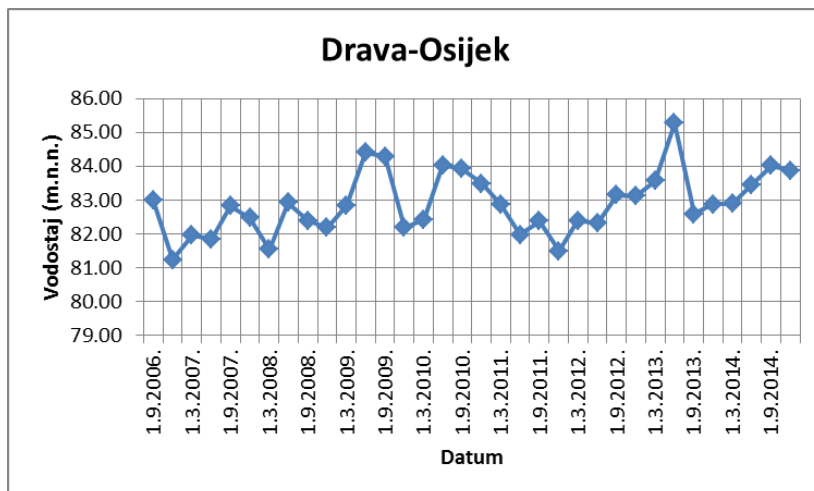


Slika 5.21 Lokacije piezometara korištenih za kalibraciju

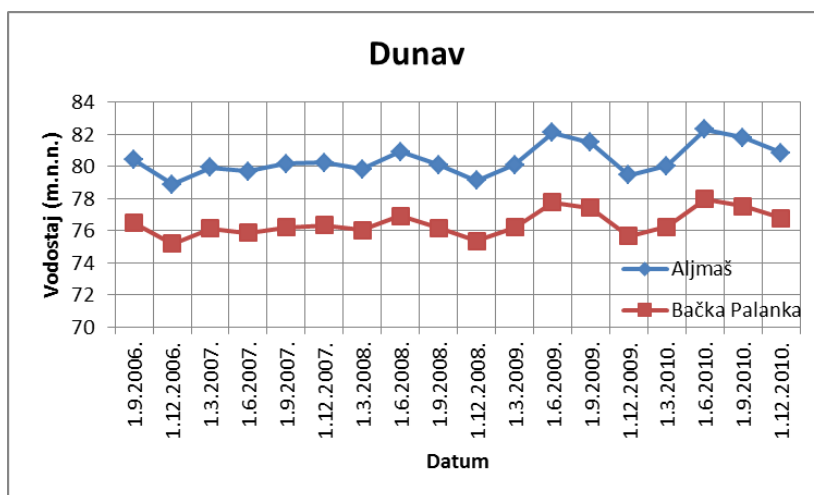
Na takvom kalibriranom modelu rađena je parametarska analiza kako bi se utvrdio utjecaj pojedenog parametra na rezultat.

5.9.2. Nestacionarni model strujanja podzemnih voda

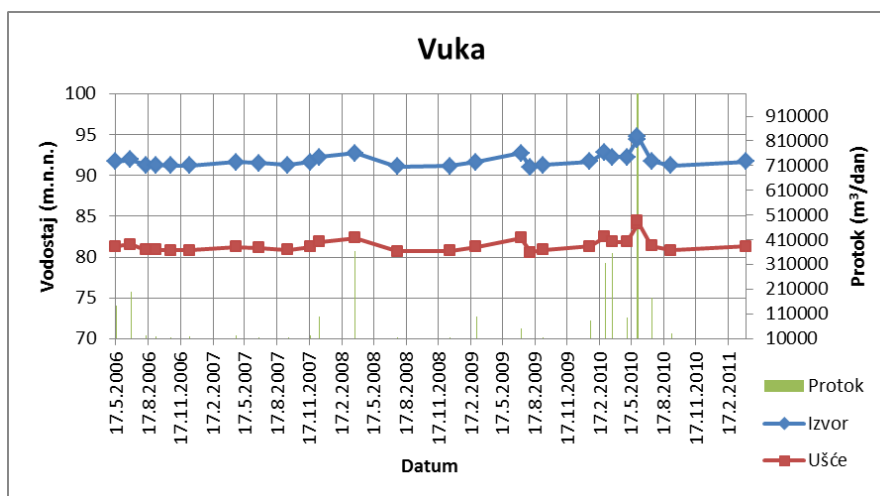
Modelu su pridodani podatci o vodostajima rijeka Drave i Dunava koje čine rubne uvjete te vodostaji i protoci rijeke Vuke, Bobotskog i Poganovačko-kravičkog kanala od 2006. do 2015. godine (slike 5.22-5.5.26). Važno je napomenuti da ne postoje mjerenja vodostaja i protoka na navedenim kanalima, nego su ona preuzeta obzirom na oscilacije rijeke Vuke.



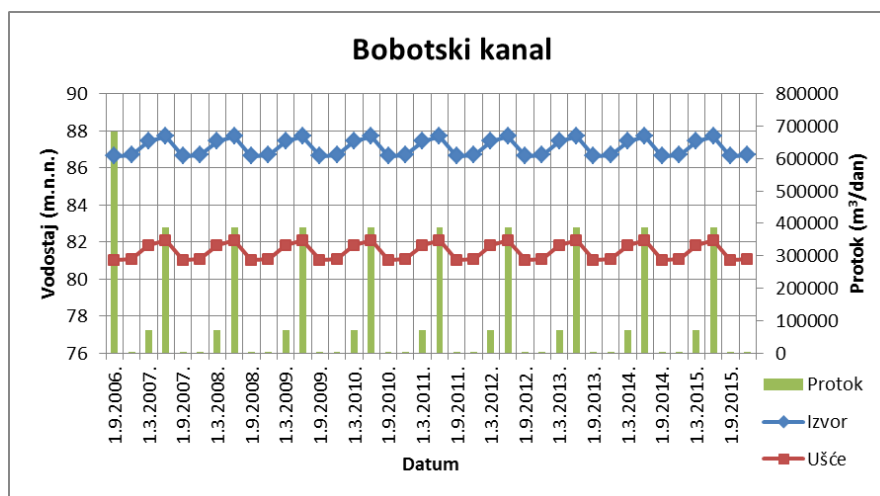
Slika 5.22 Vodostaji rijeke Drave korišteni u modelu



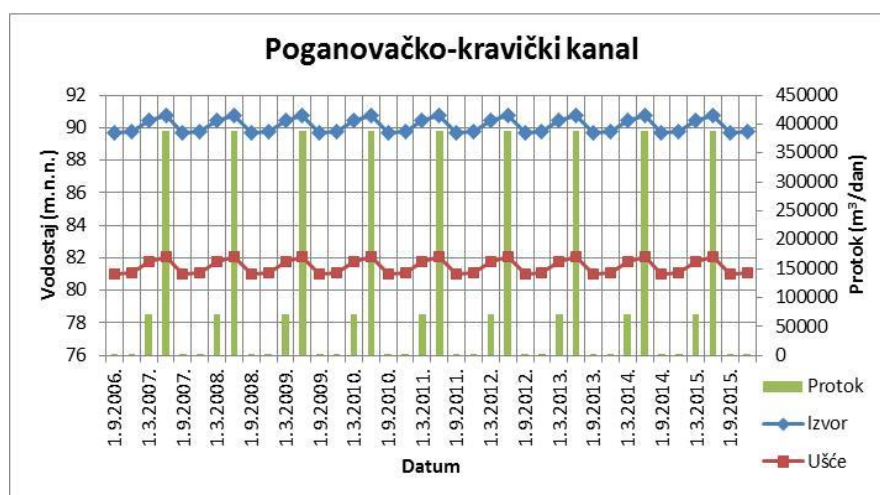
Slika 5.23 Vodostaji rijeke Dunav korišteni u modelu



Slika 5.24 Vodostaji i protoci rijeke Vuke korišteni u modelu

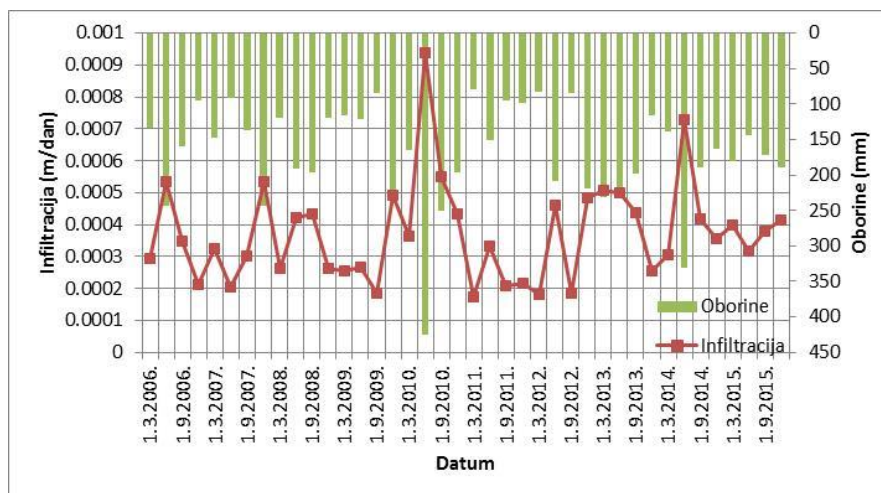


Slika 5.25 Vodostaji i protoci Bobotskog kanala korišteni u modelu

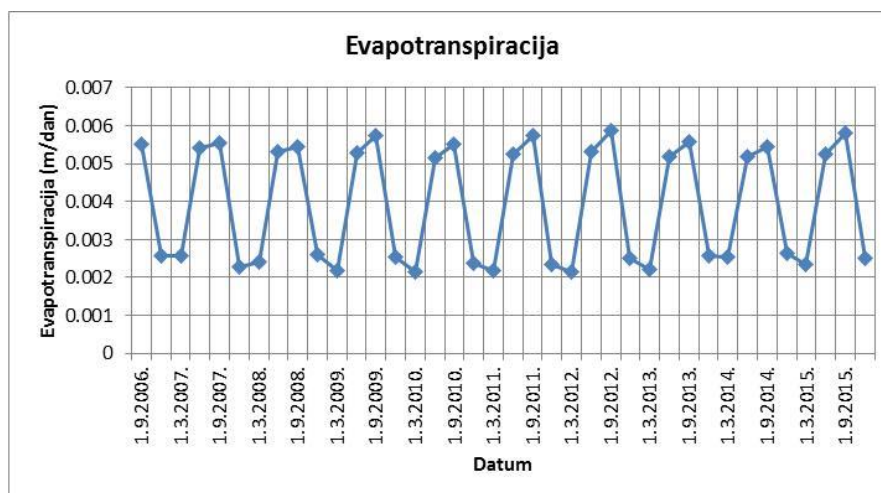


Slika 5.26 Vodostaji i protoci Poganovačko-kravičkog kanala korišteni u modelu

Za isto razdoblje izračunate su vrijednosti infiltracije (slika 5.27) i evapotranspiracije (slika 5.28).



Slika 5.27 Vrijednosti infiltracije korištene u modelu s naznačenim oborinama za isto razdoblje



Slika 5.28 Vrijednosti evapotranspiracije korištene u modelu

Osim ovih podataka, model nestacionarnog strujanja zahtjeva i podatke o specifičnoj izdašnosti, odnosno o količini vode koja se može iz tla drenirati pod djelovanjem gravitacije, za nesaturirani sloj, a za saturirani sloj podatak o specifičnom uskladištenju. Kako se gornji nesaturirani sloj sastoji od slabopropusnih naslaga praha i gline, specifična izdašnost iznosi 0,05, dok je specifična retencija za drugi, vodosni sloj, definirana kao 0,0001 1/m (Andreson & Woessner, 1992).

Uz vremenski korak od 3 mjeseca, model je prebačen iz stacionarnog u vremenski promjenjivo stanje i za tako definirane uvjete rađena je simulacija koja je pokrila navedeno razdoblje.

5.9.3. Model pronosa nitrata

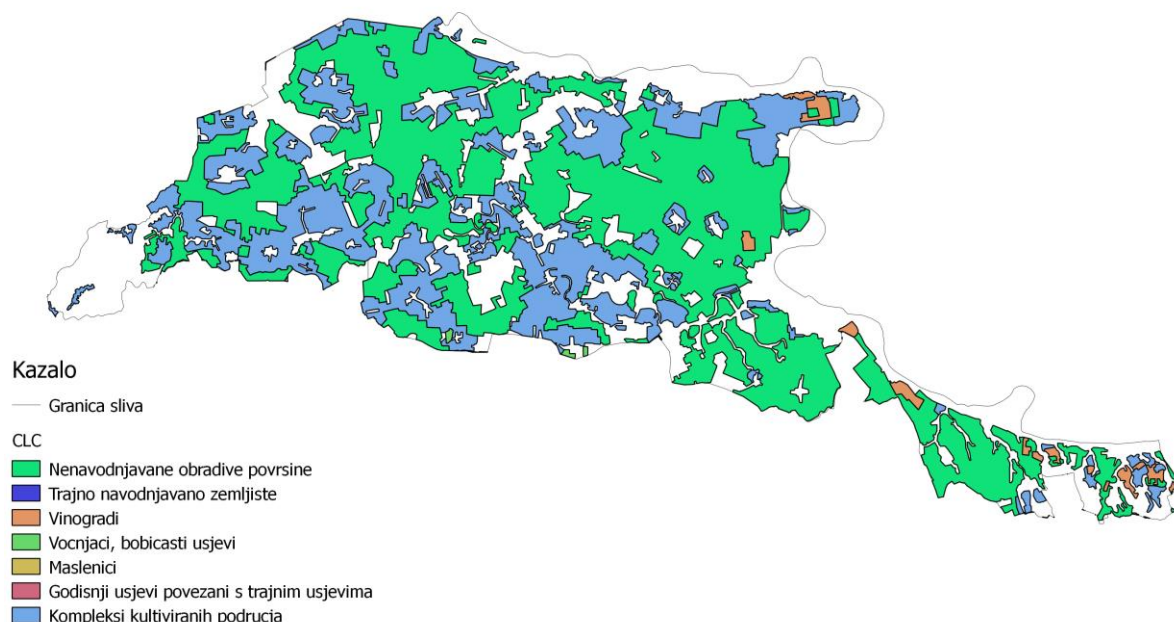
Kako bi se modelirao pronos nitrata preko paketa MT3DMS, potrebne su vrijednosti brzina strujanja i razina podzemne vode. One su preuzete iz kalibriranog modela za lipanj 2014. godine i služe kao ulazni podatak za modeliranje pronosa. Navedeni mjesec je odabran zato što su tada počela terenska mjerenja na pokusnom kanalu koji se nalazi na području promatranog sliva opisana u poglavlju 5.7.

Kako se model pronosa nitrata nadgradio na model toka podzemnih voda, preuzeti su svi ulazni podatci iz tog modela. No, modelu je potrebno pridružiti još nekoliko parametara kako bi simulacija bila moguća. Popis tih dodatnih parametara se nalazi u tablici 5.4, a opisuju svojstva tla i procese pronosa nitrata.

Tablica 5.4 Popis parametara potrebnih za simulaciju preko MT3DMS paketa

Parametar	Vrijednost	Izvor
Volumna gustoća tla [kg/m ³]	1600	Hantush & Wang, 2003; Bensa & Miloš, 2011/12.
Poroznost 1. i 3. sloja [-]	0,35	Domenico & Schwartz, 1998
Poroznost 2. sloja [-]	0,3	Domenico & Schwartz, 1998
Longitudinalna disperzija [m]	10	Jiang & Somers, 2009; Takounjou et al., 2013; Zhang et al., 2011
Omjer horizontalne transverzalne i longitudinalne disperzije [-]	0,1	Almasri, 2007, Jiang & Somers, 2009; Takounjou et al., 2013, Tziatzios et al., 2015
Omjer vertikalne transverzalne i longitudinalne disperzije [-]	0,01	Jiang & Somers, 2009; Takounjou et al., 2013
Konstanta brzine reakcije prvog reda [1/dan]	0,006	Hantush & Wang, 2003

Osim njih, potrebno je definirati izvore analiziranog onečišćenja, a to su poljoprivredne površine na slivu. Analizom pokrova i korištenja zemljišta definiranim preko CLC sloja, izdvojene su poljoprivredne površine i preuzete kao GIS sloj.



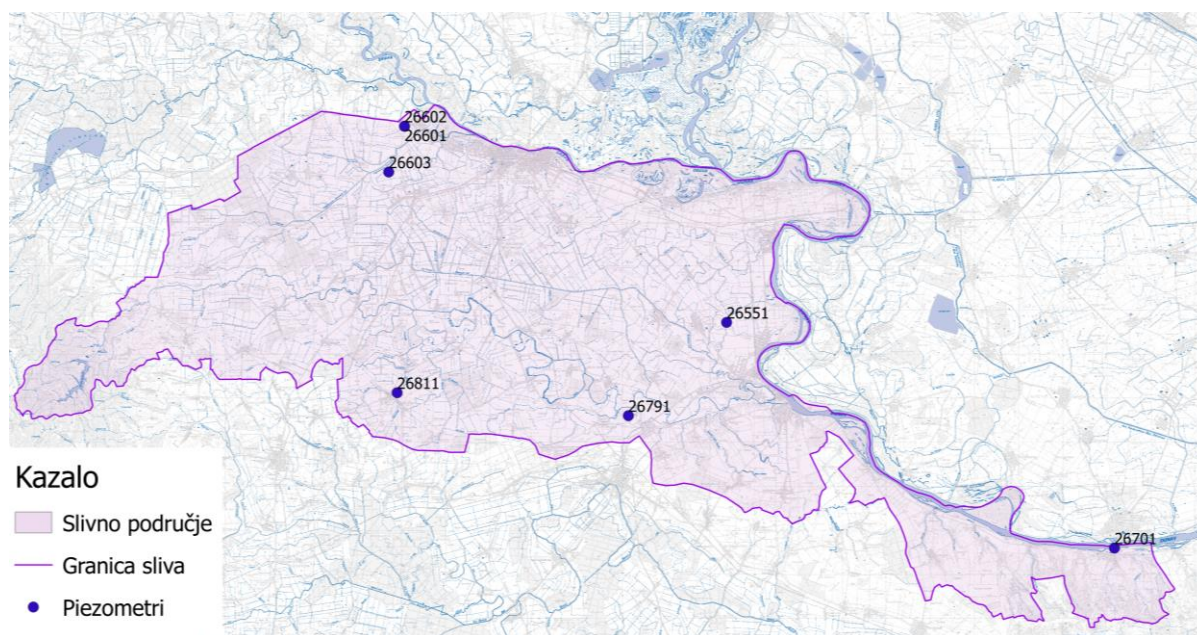
Slika 5.29 Poljoprivredne površine na području sliva koje predstavljaju izvore onečišćenja nitratima

Tako definirane površine predstavljaju raspršene izvore onečišćenja nitratima (slika 5.29). Vrijednosti neto ulaza nitrata u model preko tih poljoprivrednih površina odgovaraju koncentracijama izmjerenim u lipnju 2014. godine iz piezometara koji su smješteni uz sam rub poljoprivredne parcele. Ta je vrijednost određena kao 20,68 mg/l. U literaturi postoji široki spetar ulaznih koncentracija nitrata. Tako prema (Jiang et al., 2015) procjeđivanje s poljoprivrednih parcela iznosi od 3 do 11,8 mgN/l, što je od 13,28 do 52,23 mg nitrata po litri. Koncentracija nitrata koja se procjeđuje s travnatih područja iznosi od 4,42 do 11,8 mg/l, a sa šumskih 1,32 mg/l. U nekim je radovima rađeno nekoliko scenarija obzirom na količinu procjeđivanja nitrata (Molénat & Gascuel-Oudou, 2002) pa tako ona varira obzirom na promatrani scenarij od 50 do 150 mg/l. Jiang & Somers (2009) razdvojili su procjeđivanje obzirom na uzgajanu kulturu na poljoprivrednoj parceli. Zaključili su da koncentracija nitrata koja se procjeđuje znatno varira i unutar jedne kulture (44,27-119,53 za krumpir, 13,28-44,27 za ječam i 39,84-44,227 za djetelinu). No kako koncentracija nitrata koja se procjeđuje ovisi o načinu korištenja zemljišta, vrsti tla i klimatskim uvjetima pa stoga značajno varira i po

prostoru i po vremenu (Jiang & Somers, 2009), u model su unešeni izmjereni podatci na lokaciji analiziranog sliva. Navedeni autori predlažu izradu modela tlo-biljka kojim bi se odredila količina procjeđivanja i zatim primjenu tako definirane koncentracije nitrata na cijelo slivno područje. U ovom se radu nije radio model tlo-biljka, ali je koncentracija određena na piezometrima na malom dijelu sliva primjenjena na cijeli model slivnog područja.

Kako nitrati dopijevaju u podzemne vode iz različitih izvora, a ne samo od poljoprivrednih aktivnosti, u model su ubačene početne koncentracije zabilježene na slivu u ljeto 2014 godine. Navedene vrijednosti nitrata su dobivene od Hrvatskih voda. Uzimajući u obzir brzine strujanja i razine podzemne vode, preko advekcijsko-disperzijske jednadžbe definirane izrazom (3.21) i uz djelovanje sorpcije i biodegradacije, izračunat je pronos nitrata za područje sliva rijeke Vuke u uvjetima automorfnih i hidromorfnih tala.

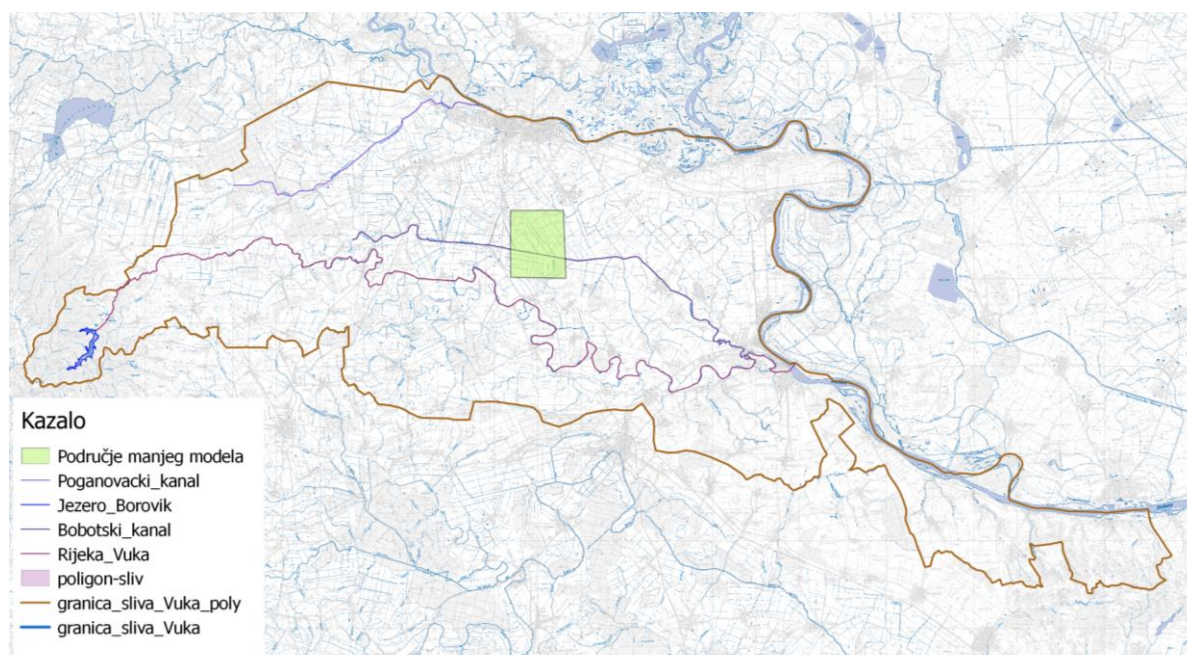
Za kalibraciju takvog modela, korištene su izmjerene koncentracije nitrata unutar istog razdoblja kao i razine podzemne vode na području sliva prikupljene od Hrvatskih voda. Položaj piezometara prikazan je na slici 5.30.



Slika 5.30 Položaj piezometara za kalibraciju modela pronosa nitrata

5.9.4. Konverzija modela

Nakon kalibracije, pomoću opcije *Regional to Local Model Conversion*, iz modela je izdvojen prostor na kojem se nalazi pokusna dionica kanala gdje su vršena dvogodišnja mjerenja (slika 5.31).



Slika 5.31 Područje obuhvata manjeg modela

Izdvajanje dijela modela se koristi kada je teško definirati rubne uvjete koji odgovaraju manjem području. U tom se slučaju modeliranje vrši u dvije faze gdje se u prvoj fazi definira model koji obuhvaća veće, regionalno, područje koje se proteže do dobro poznatih rubnih uvjeta. Druga faza se sastoji od izdvajanja manjeg, lokalnog područja na koje se preslikavaju svi ulazni podatci, ali i rezultati dobiveni većim modelom. Ova se metoda često naziva i teleskopska dorada mreže (engl. *telescopic grid refinement*).

Koristeći navedenu metodu, kalibrirani rezultati, odnosno brzine i razine podzemne vode, kao i koncentracije nitrata većeg modela služe kao ulazni podatci i rubni uvjeti za model manjeg područja gdje su koncentracije nitrata određene terenskim mjerjenjima i laboratorijskim analizama korištene za kalibraciju i određivanje konstante brzine reakcije prvog reda za uvjete koji odgovaraju vegetaciji u melioracijskim kanalima na analiziranim vrstama tla. Ovime će se provjeriti hipoteza da postojanje vegetacije u kanalima smanjuje koncentraciju nitrata u podzemnim vodama oko kanala.

Za ulazno procjeđivanje korištene su koncentracije zabilježene na piezometrima smještenim uz poljoprivrednu parcelu, dok su za kalibraciju, odnosno definiranje konstante brzine reakcije prvog reda korištene koncentracije zabilježene u piezometrima s druge strane kanala. U tablici 5.5 navedeni su datumi terenskih mjerjenja koja su korištena za izradu i kalibraciju modela. Navedeni datumi su odabrani zato što se u srpnju 2014. godine vršila gnojidba na

promatranoj poljoprivrednoj parceli pa je za ulaznu koncentraciju korišteno mjerenje neposredno poslije toga.

Tablica 5.5 Koncentracije nitrata korištene u modelu

Početne koncentracije nitrata (mg/l) zabilježene 10.6.2014.	
P-2	0,21
P-4	21,60
P-6	5,78
P-8	3,72
Koncentracije nitrata (mg/l) korištene za procjeđivanje-19.9.2014.	
P-2	2,74
P-4	30,63
P-6	29,15
P-8	9,03
P-10	7,68
Koncentracije nitrata (mg/l) korištene za kalibraciju-21.11.2014.	
P-1	6,05
P-3	17,12
P-5	13,70
P-9	0,62

5.10. Statističke metode

Uz osnovnu, deskriptivnu statistiku i korelaciju, parametri određeni terenskim mjerenjima (koncentracije nitrata, razine podzemnih voda) na pokusnoj dionici kanala Pumpa Orlovnjak, zajedno s nizom količina oborina zabilježenim na području Osijeka, analizirani su i preko kopula.

Kopula (engl. *copula*) predstavlja zajedničku distribucijsku funkciju dvije ili više slučajne varijable i može se zapisati kao (Sraj et al., 2014; Klein et al., 2008; Karmakar & Simonovic, 2007):

$$C: [0,1]^2 \rightarrow [0,1] \quad (5.4)$$

Dva osnovna uvjeta moraju biti ispunjena: $C(1,u)=C(u,1)=u$ i $C(u,0)=C(0,u)=0$ dok drugi uvjet glasi $C(u_1,u_2)+C(v_1,v_2)-C(u_1,v_2)-C(v_1,u_2) \geq 0$ ako je $u_1 \geq v_1$, $u_2 \geq v_2$ i $u_1, u_2, v_1, v_2 \in [0,1]$.

Veza između kopule i zajedničke distribucije prema teoremu Sklara glasi:

$$F_{X,Y}(x,y)=C[F_X(x), F_Y(y)] \quad (5.5)$$

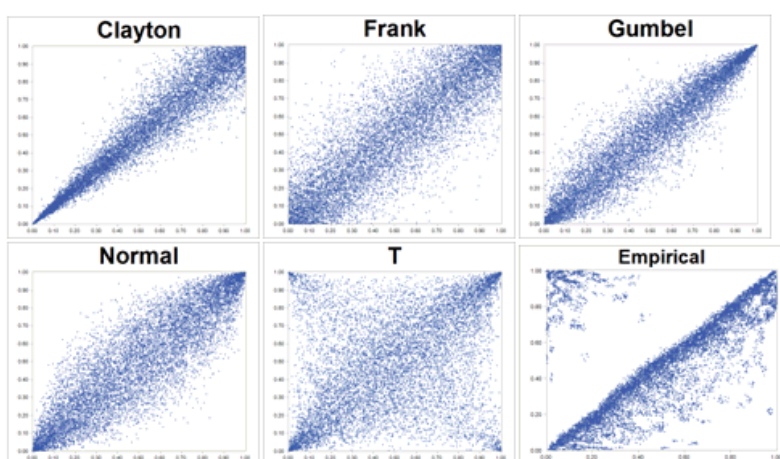
gdje su:

$F_{X,Y}(x,y)$ - zajednička kumulativna distribucija slučajnih varijabli;

F_X, F_Y - marginalne distribucije.

Ovom se funkcijom opisuje ovisnost između dvije ili više nezavisne varijable, a samo značenje riječi dolazi od latinskog izraza koji znači povezati, spojiti. Dvije su skupine kopula: eliptične i Arhimedove. U prvu skupinu pripadaju kopule s eliptičnom distribucijom, odnosno eliptičnim, simetričnim oblikom, a najvažnije među njima su Gaussova (Normalna) i studentova kopula. Arhimedove kopule su često korištene zbog jednostavnosti i, za razliku od eliptičnih, ovisnost opisuju parametrom, a ne matricom. Najvažnije kopule iz ove skupine su Gumbelova, Claytonova i Frankova (Habiboellah, 2007).

Kopule su definirane u ovom radu pomoću dodatka za Excel ModelRisk. On sadrži, osim već spomenutih kopula, i T kopulu te empirijsku. Izgled svih kopula nalazi se na slici 5.32.



Slika 5.32 Dostupne vrste kopula u ModelRisk-u

Koja vrsta kopule najbolje odgovara analiziranom problemu, određuje se preko tri kriterija: Schwarz Information kriterij (SIC), poznat kao i Bayesian Information kriterij ili BIC, Akaike Information kriterij (AIC) i Hannan-Quinn Information kriterij (HQIC). Preko ovih se kriterija, za razliku od standardnog Hi kvadrat kriterija za rangiranje, uzima u obzir i broj procenjenih parametara pa model koji ima dobro poklapanje uz manje parametara ima prednost nad onim koji zahtjeva veći broj parametara (Vose, 2010).

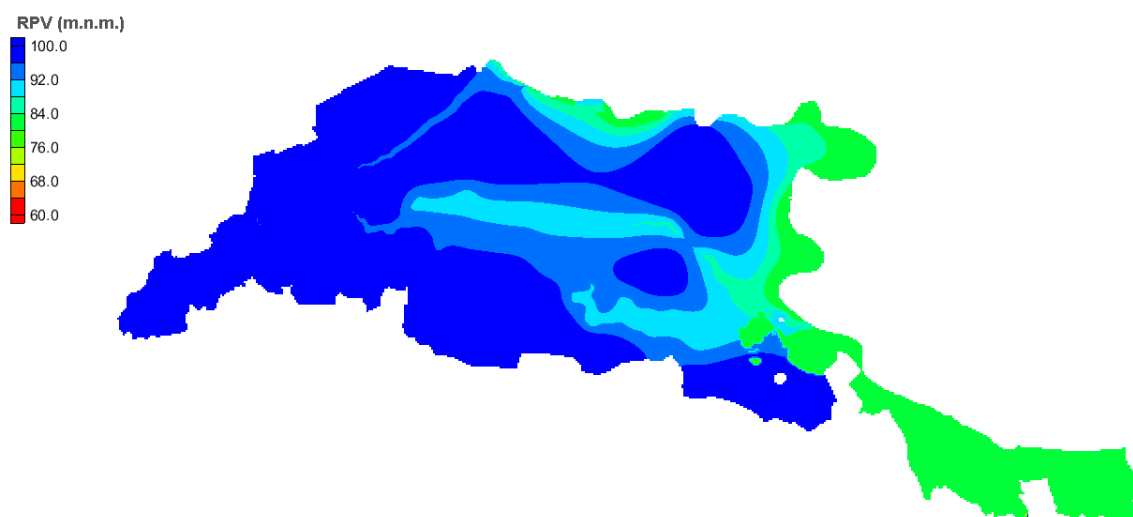
Kako je za analizu preko kopule prvo potrebno odrediti marginalne distribucije analiziranih nizova podataka, korišteni su isti kriteriji kao i za kopule kako bi se odredilo koja distribucija najbolje odgovara kojem nizu.

6. Rezultati i rasprava

Kako se modeliranje vršilo u nekoliko koraka, rezultati će biti prikazani po pojedinačnim fazama modela.

6.1. Model stacionarnog strujanja podzemnih voda

Stacionarno strujanje rađeno je za vegetacijsko razdoblje 2006. godine. Ova je godina odabrana zbog raspoloživosti velikog broja ulaznih podataka. Svi ulazni podatci obuhvaćeni modelom navedeni su u poglavlju 5.9.1. Model se ukupno sastoji od 3 sloja, od kojih je prvi modeliran kao nesaturiran. Početne razine podzemnih voda preuzete su iz Idejno hidrološkog projekta odvodnih kanala na ukupnom slivu rijeke Vuke (1988). Interpolirane su metodom Inverse Distance Weighting i prikazane na slici 6.1.

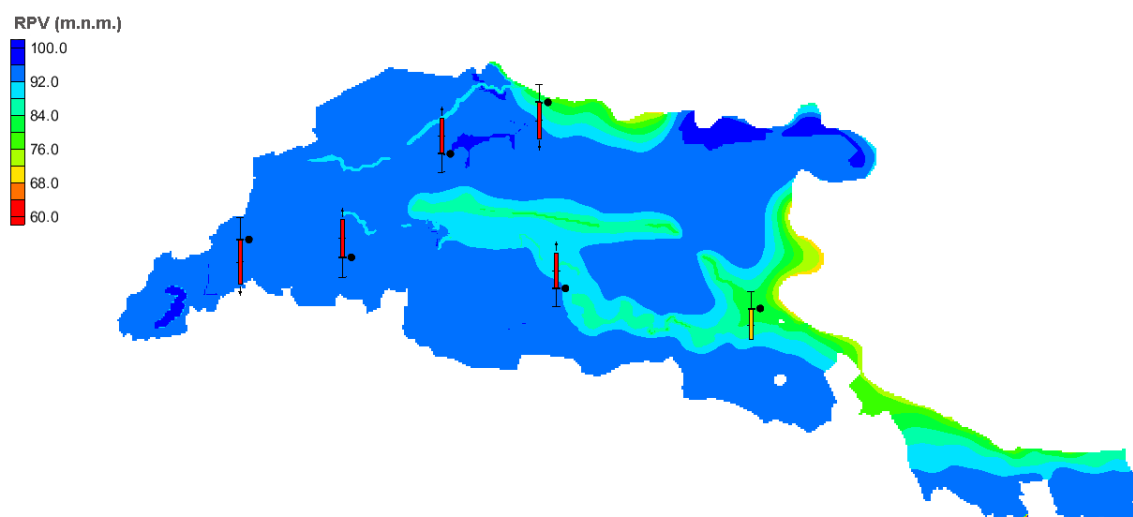


Slika 6.1 Početne razine podzemnih voda

Simulacija strujanja podzemnih voda rađena je Newtonovom metodom proračuna (engl. *Newton solver*). Iako programski paket MODFLOW u okruženju GMS-a nudi nekoliko različitih metoda proračuna, zbog složenosti i veličine promatranog područja, odabrana je Newtonova kako bi model što lakše konvergirao. Namjenjena je rješavanju nelinearnih problema koji uključuju isušivanje i ponovno vlaženje (engl. *drying and rewetting*) unutar nesaturiranog sloja. Korištenjem ove metode proračuna generira se nesimetrična matrica, dok je preko drugih metoda moguće samo generiranje simetrične matrice. Koristi se zajedno s Upstream-Weighting (UPW) paketom koji služi za proračun provodljivosti između ćelija mreže modela. Za razliku od drugih paketa koji koriste diskretan pristup rješavanju problema

isušivanja i ponovnog vlaženja ćelija, UPW paket koristi kontinuiranu funkciju kolebanja razina podzemnih voda (Niswonger, 2011).

Rezultati simulacije stacionarnog strujanja navedenom metodom prikazani su na slici 6.2. Na njoj su naznačeni i piezometri korišteni u procesu kalibracije. Od velikog broja piezometara za koje su dobiveni podatci od Državnog hidrometeorološkog zavoda, samo je 6 naznačenih korišteno tijekom kalibracije jer ostali nisu zadovoljavali položajem ili vremenski zabilježenim nizom podataka. U tablici 6.1. naznačene su izmjerene razine podzemnih voda u tim piezometrima za vegetacijsko razdoblje 2006. godine kao i dopušteno odstupanje određeno kao 95% interval pouzdanosti.



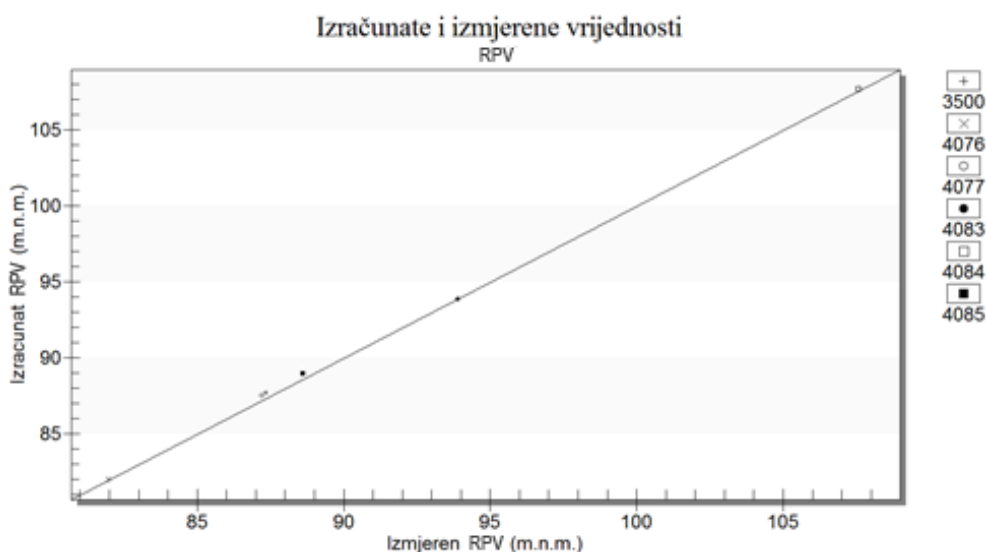
Slika 6.2 Rezultati prve simulacije stacionarnog strujanja

Tablica 6.1 Piezometri korišteni za kalibraciju modela

Šifra piezometra	X koordinata	Y koordinata	NPV (m.n.m.)	Dopušteni interval odstupanja
3500	6552924	5046542	87,34	0,44
4076	6574667	5025432	81,97	0,41
4077	6554712	5027485	87,21	0,44
4083	6532803	5030660	93,90	0,47
4084	6522307	5032494	107,58	0,54
4085	6542925	5041271	88,60	0,44

Dobiveni rezultati nakon prve simulacije pokazali su preveliko odstupanje obzirom na razine podzemnih voda zabilježene u piezometrima što je vidljivo na slici 6.2. Crvena boja stupca označava veliku razliku obzirom na izračunatu i izmjerenu razinu. Osim boje, na razliku u te dvije vrijednosti ukazuje i veličina stupca smještenog pokraj svakog piezometra. Odstupanje je proporcionalno veličini stupca. Dakle, cilj je dobiti što manje stupce zelene boje.

Kalibracija je rađena metodom pokušaja i pogrešaka sve dok se nisu dobile zadovoljavajuće vrijednosti razine podzemnih voda na 6 navedenih lokacija. Kako bi se dobilo što točnije poklapanje, varirani su sljedeći parametri: hidraulička vodljivost slojeva tla, provodljivost dna rijeke Vuke, kanala i akumulacije, razine vode u vodotocima i akumulaciji, infiltracija, veličina evapotranspiracije te ravnina evapotranspiracije. Parametri su odabrani obzirom na kritičnost i sigurnost u njihovu točnu vrijednost. Točnost postignuta kalibracijom, odnosno poklapanje izmjerenih i izračunatih vrijednosti razina podzemne vode prikazana je na slici 6.3. Na slici se vidi da je poklapanje na svih 6 piezometara jako dobro, odnosno da su sve vrijednosti na samoj dijagonali ili u njejoj neposrednoj blizini. U tablici 6.2 dan je pregled razlika između izračunatih i izmjerenih vrijednosti za svaki piezometar.

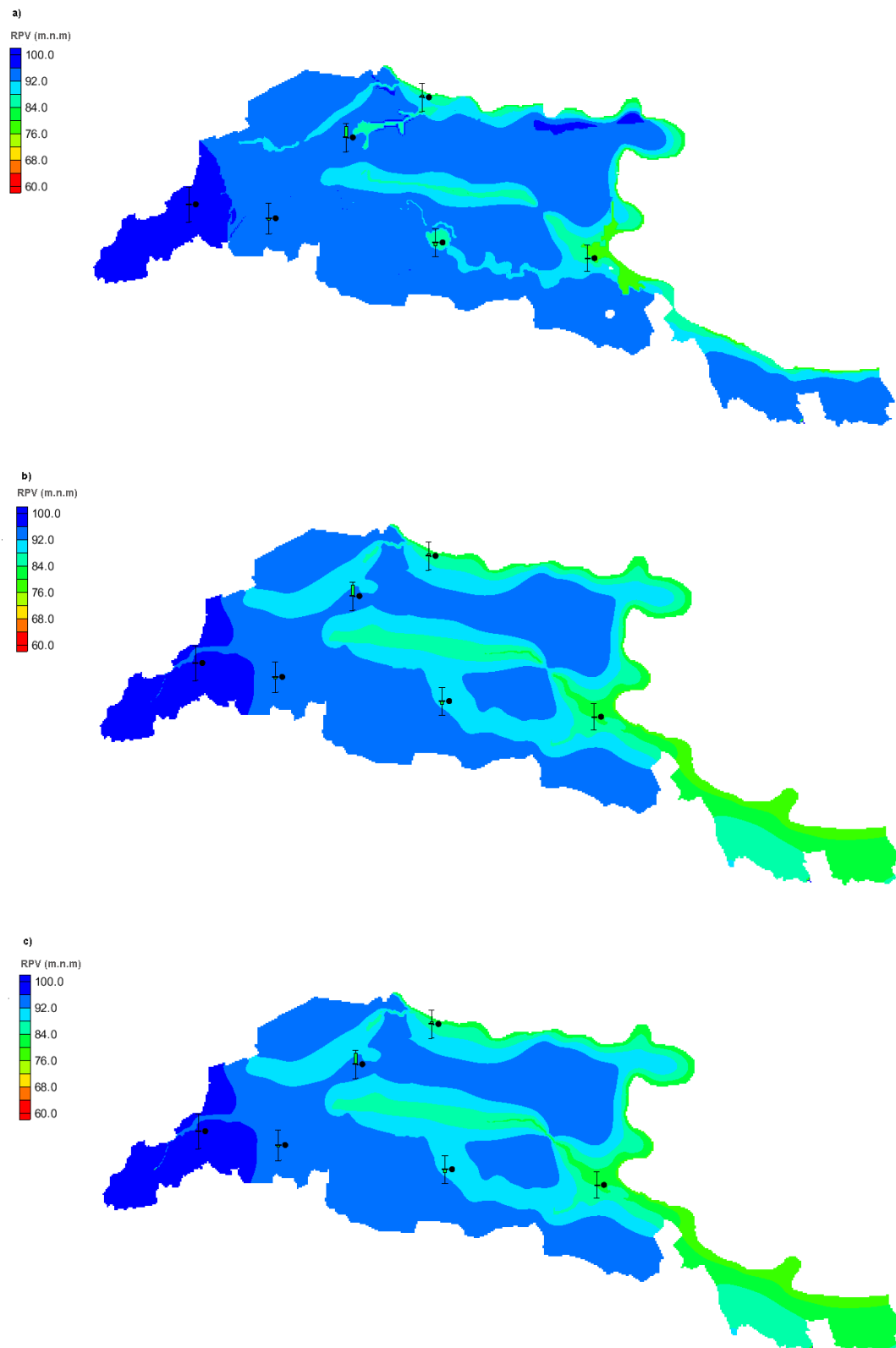


Slika 6.3 Odnos izračunatih i izmjerenih vrijednosti razina podzemnih voda na piezometrima

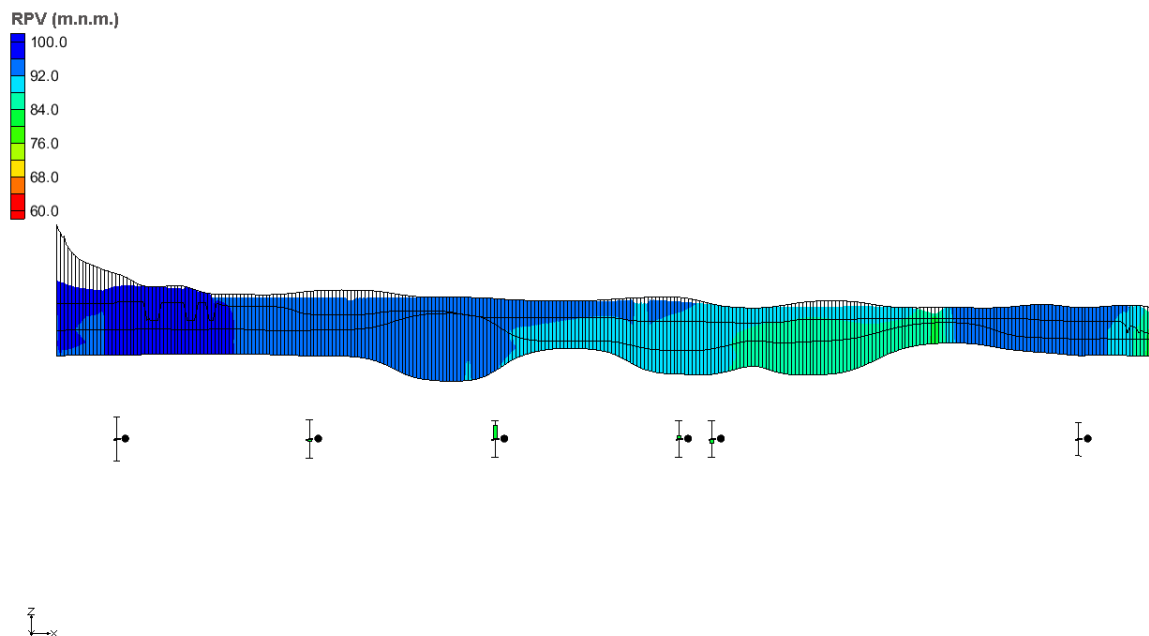
Tablica 6.2 Rezultati nakon kalibracije po piezometrima

Šifra piezometra	Izračunata vrijednost	Razlika
3500	87,4199447632	-0,0799447632
4076	81,9913330078	-0,0213330078
4077	87,11743927	0,09256073
4083	93,8497390747	0,0502609253
4084	107,592468262	-0,012468262
4085	88,9431762695	-0,3431762695

Rezultati, odnosno razine podzemne vode nakon procesa kalibriranja su prikazani na slikama 6.4 i 6.5, a vrijednosti usvojenih parametara koji su varirani su navedene u tablici 6.3.



Slika 6.4 Rezultati stacionarnog strujanja nakon kalibracije (a-1.sloj; b-2.sloj, c-3.sloj)



Slika 6.5 Rezultati stacionarnog strujanja nakon kalibracije-poprečni presjek u smjeru zapad-istok

Tablica 6.3 Parametri modela korišteni u procesu kalibriranja

Parametar	Početna vrijednost	Vrijednost usvojena nakon kalibracije
Infiltracija [m/dan]	0,00034	0,0003
Hidraulička vodljivost 1. sloja [m/dan]	0,00864	0,007
Hidraulička vodljivost 2. sloja [m/dan]	15,42	20
Hidraulička vodljivost 3. sloja [m/dan]	0,00864	0,007
Veličina evapotransporacije [m/dan]	0,0027	0,003
Ravnina evapotranspiracije [m.n.m.]	98	100
Provodljivost dna rijeke Vuke [m/dan]	407	100
Provodljivost dna Bobotskog kanala [m/dan]	200	300
Provodljivost dna Poganovačko-	200	200

Parametar	Početna vrijednost	Vrijednost usvojena nakon kalibracije
kravičkog kanala [m/dan]		
Provodljivost dna akumulacije Borovik [m/dan]	200	800

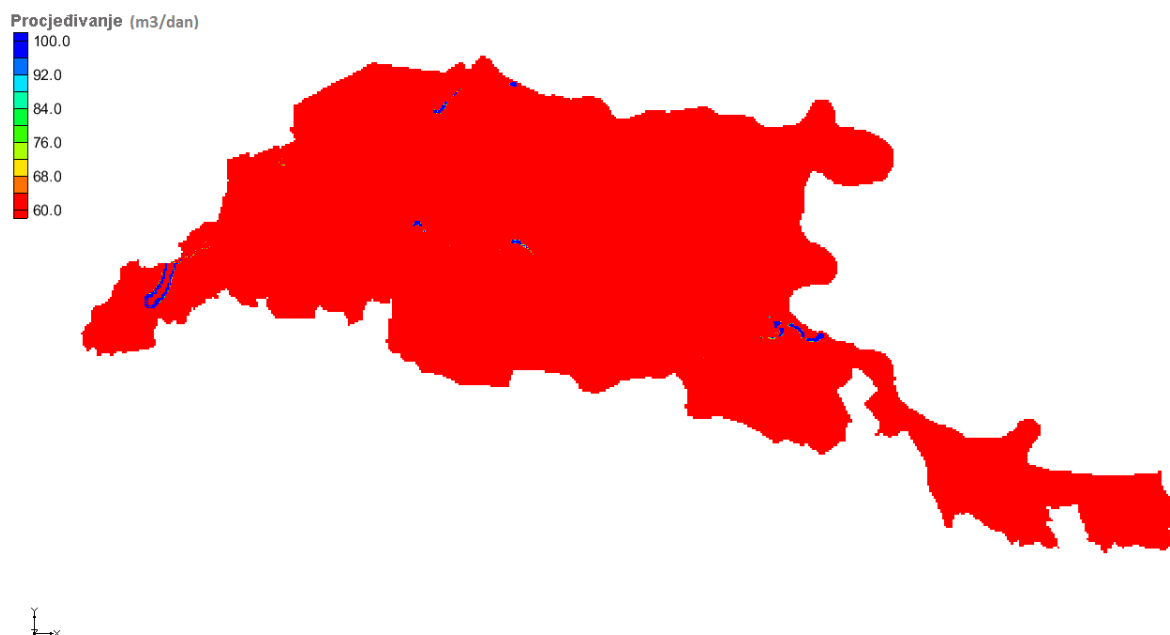
Iz tablice 6.3 vidljivo je da se vrijednosti navedenih parametara nije značajno promijenila osim u slučaju provodljivosti dna akumulacije Borovik. Naime, rezultati dobiveni prvom simulacijom su se značajno razlikovali upravo na mjestu piezometra koji je smješten na zapadnoj strani sliva, u blizini akumulacije što je i vidljivo na slici 6.2. po veličini stupca smještenog uz navedeni piezometar. Izračunata razina podzemne vode modelom je bila 95,75 m.n.m., a izmjerena 107,58 m.n.m. što je činilo razliku od 11,83 m. Kako bi se podigla razina, povećana je provodljivost dna akumulacije kako bi što više vode prihranjivalo podzemlje. Sama veličina provodljivost dna je izražena preko izraza 5.3 kao omjer hidrauličke vodljivosti i debljine dna tako da su se kroz provodljivost korigirala ta dva parametra.

Važno je istaknuti da je kalibracijom definirana i vrijednost infiltracije oborina u tlo, odnosno veličina prihranjivanja. Određeno je da iznosi 17% od ukupnih oborina palih na slivno područje gdje prevladavaju autumorfna i hidromorfna tla. Dobivena vrijednost se značajno ne razlikuje od pretpostavljenih 20%, ali predstavlja važan podatak obzirom na proračun vodne bilance.

Rezultati modela nakon kalibracije pokazuju sniženje razine podzemne vode od zapada prema istoku. Razine podzemne vode su najviše oko akumulacije Borovik i iznose oko 120 m.n.m. Na južnoj granici razine su između 95 i 96 m.n.m. U središnjem dijelu opet prevladavaju niže razine, između 85 i 90 m.n.m. Najniže su uz istočnu granicu sliva, odnosno uz rijeku Dunav u granici od 78 do 82 m.n.m.

Obzirom na sniženje razine prema istočnom dijelu sliva gdje su smještene rijeke Drava i Dunav, jasno je da rijeke u uvjetima srednjih voda ne prihranjuju podzemlje, nego da isključivo oborine imaju tu ulogu. S obzirom na karakteristike tla, visoke udjele gline, malu propusnost i debljinu slojeva, ali i visinske odnose, i rijeka Vuka, ali i Bobotski i Poganovačko-kravički kanali dreniraju vodonosni kompleks. To je i prikazano na slici 6.6. gdje je razlučena po slojevima interakcija vodotoka i podzemnih voda. Plavom je bojom

označeno njihovo prihranjivanje podzemnih voda i može se zaključiti da je ono isključivo lokalnog karaktera (središnji dio i ušće rijeke Vuke te akumulacija Borovik).



Slika 6.6 Procjeđivanje iz vodotoka i akumulacije u podzemlje

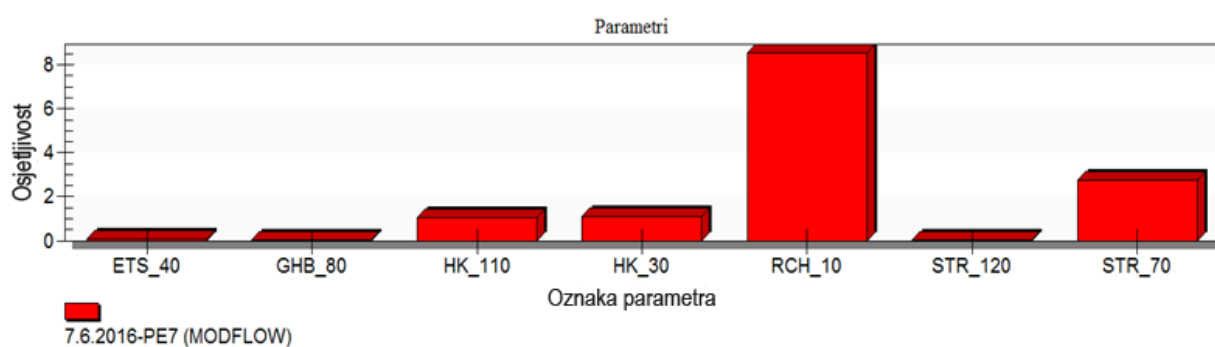
Vrlo važan dio modeliranja predstavlja parametarska analiza. Ona daje uvid u veličinu utjecaja pojedinog ulaznog parametara na konačan rezultat. Za stacionarni model strujanja podzemnih voda rađena je automatska parametarska analiza pomoću paketa PEST koji je sastavni dio MODFLOW programa. Ovaj paket radi pomoću inverznog modela koji predstavlja alat za automatiziranje procesa procjene parametara. Rezultat PEST analize je osjetljivost svakog parametra. Za svaki odabrani parametar definiran je interval kao i njegova optimalna vrijednost, a sam program mu pridodaje oznaku koja se ne može mijenjati. U tablici 6.4 dan je popis korištenih parametara.

Tablica 6.4 Vrijednosti za parametarsku analizu

Parametar	Oznaka u modelu	Optimalna vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost
Hidraulička vodljivost 2. sloja [m/dan]	HK_30	20,0	0,0001	1000,0
Hidraulička vodljivost 1. sloja [m/dan]	HK_110	0,007	0,0001	1000,0

Parametar	Oznaka u modelu	Optimalna vrijednost	Minimalna vrijednost	Maksimalna vrijednost
Provodljivost dna akumulacije Borovik [m/dan]	GHB_80	800,0	1,0	100000,0
Provodljivost dna rijeke Vuke [m/dan]	STR_70	100,0	0,01	10000,0
Infiltracija [m/dan]	RCH_10	0,0003	1,0e-010	100,0
Veličina evapotranspiracije [m/dan]	ETS_40	0,003	1,0e-010	10000,0
Provodljivost dna Bobotskog kanala [m/dan]	STR_120	200	0,01	10000,0

Rezultati provedene parametarske analize nalaze se na slici 6.7. Pokazuju da najveći utjecaj, odnosno najveću osjetljivost, na režim strujanja podzemnih voda ima infiltracija, odnosno količina procjeđenih oborina. Veliki utjecaj imaju i hidraulička vodljivost slojeva, kao i provodljivost dna vodotoka na području sliva. Najmanji utjecaj od analiziranih parametara imaju evapotranspiracija, provodljivost dna kanala i provodljivost dna akumulacije.



Slika 6.7 Rezultati parametarske analize

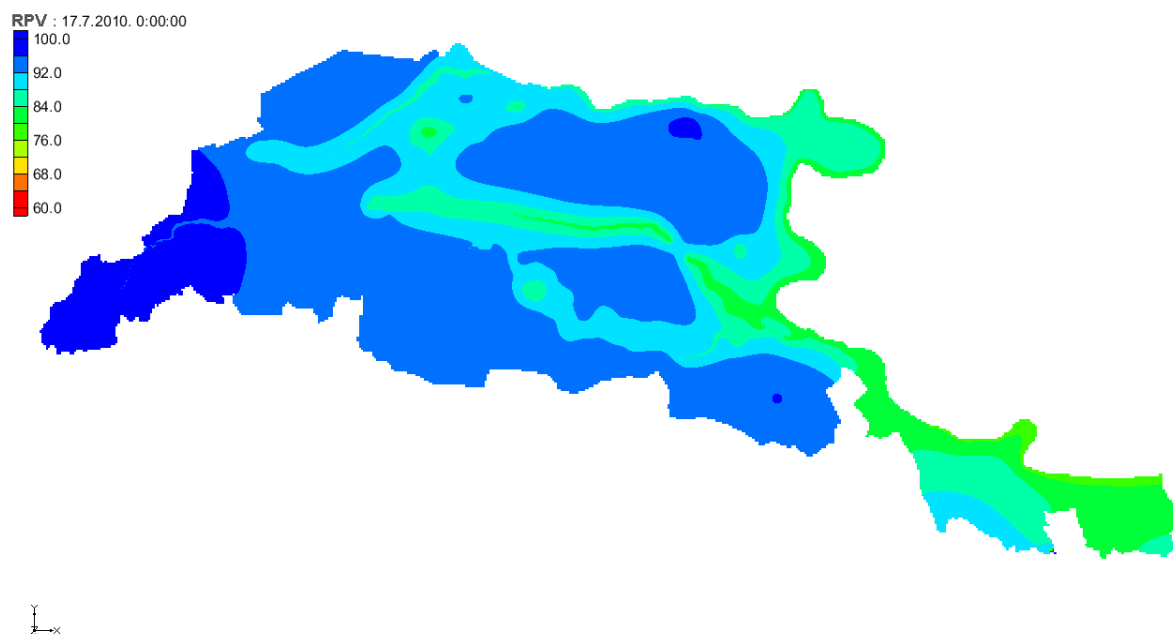
Rezultati ovakve analize upućuju na kritične parametre u modelu kojima treba pristupiti s više pažnje prilikom odabira ili terenskih mjerenja, ali i na parametre koji imaju malo ili ni malo utjecaja na konačni rezultat.

6.2. Model nestacionarnog strujanja podzemnih voda

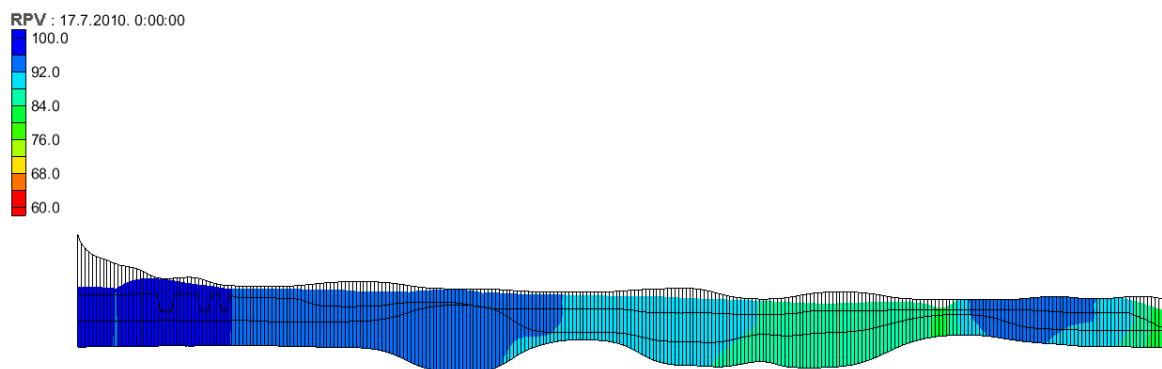
Kalibriranom stacionarnom modelu strujanja pridodani su vodostaji, protoci, infiltracija i evapotranspiracija za razdoblje od 2006. do 2015. godine. Svi navedeni parametri opisani su u poglavlju 5.9.2. Takav je model „pušten“ s vremenskim korakom od 3 mjeseca.

Svrha nestacionarnog modela je definiranje uvjeta strujanja podzemnih voda u vrijeme kada su vršena terenska i laboratorijska mjerenja uz kanal koji se nalazi na području sliva rijeke Vuke.

Kako je kod ovog tipa modela omogućeno pregledavnje rezultata po datumima, u nastavku je dan pregled rezultata u uvjetima visokih i niskih vodostaja. Za uvjete visokih vodostaja, odabran je srpanj 2010. godine. To je razdoblje bilo obilježeno poplavama i tada su zabilježeni izrazito visoki vodostaji rijeke Dunav (Dadić et al., 2015).



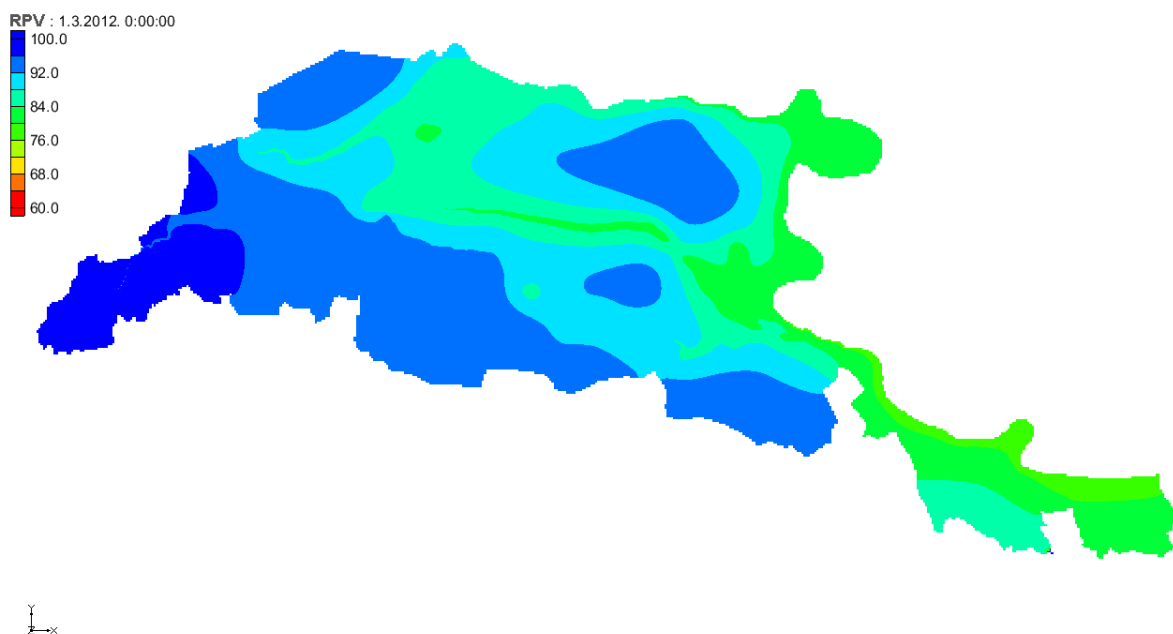
Slika 6.8 Razine podzemne vode (RPV) u srpnju 2010. godine



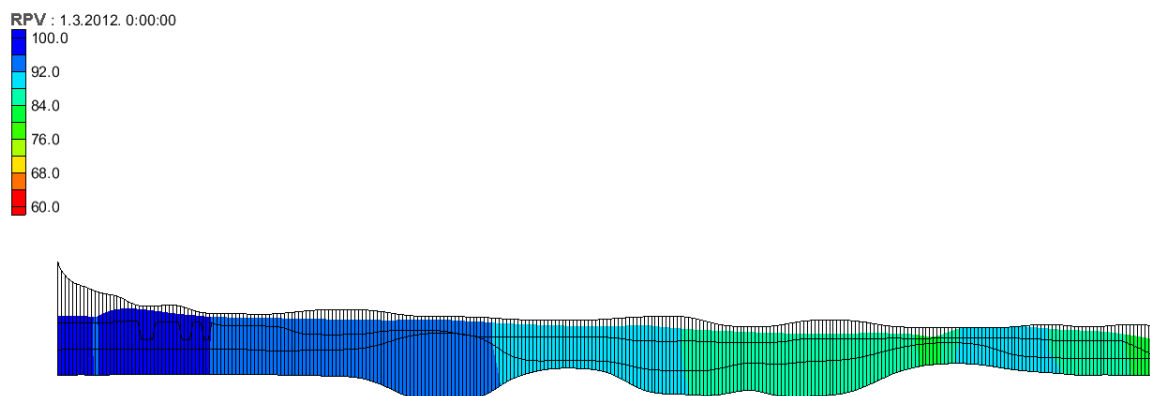
Slika 6.9 Razine podzemne vode (RPV) u srpnju 2010. godine-poprečni presjek u smjeru
zapad-istok

Od cijelog promatranog razdoblja, od 2006. do 2015. godine, u ovom su trenutku razine podzemne vode bile najviše. To je posebno izraženo u sjeveroistočnom predjelu gdje su razine podzemne vode dosegle kotu i do 96 m.n.m.

Najniže razine podzemne vode zabilježene su početkom ožujka 2012. godine. U nastavku su i prikazane.

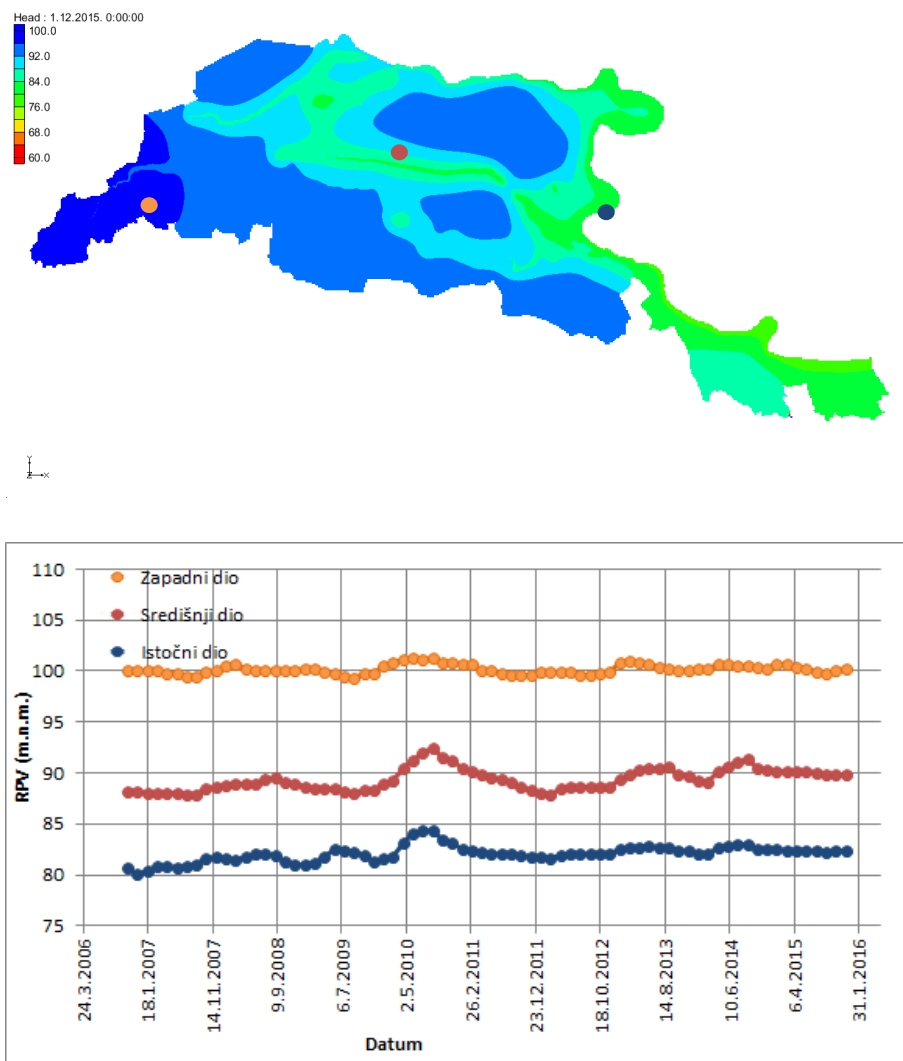


Slika 6.10 Razine podzemne vode (RPV) u ožujku 2012. godine



Slika 6.11 Razine podzemne vode (RPV) u ožujku 2012. godine-poprečni presjek u smjeru
zapad-istok

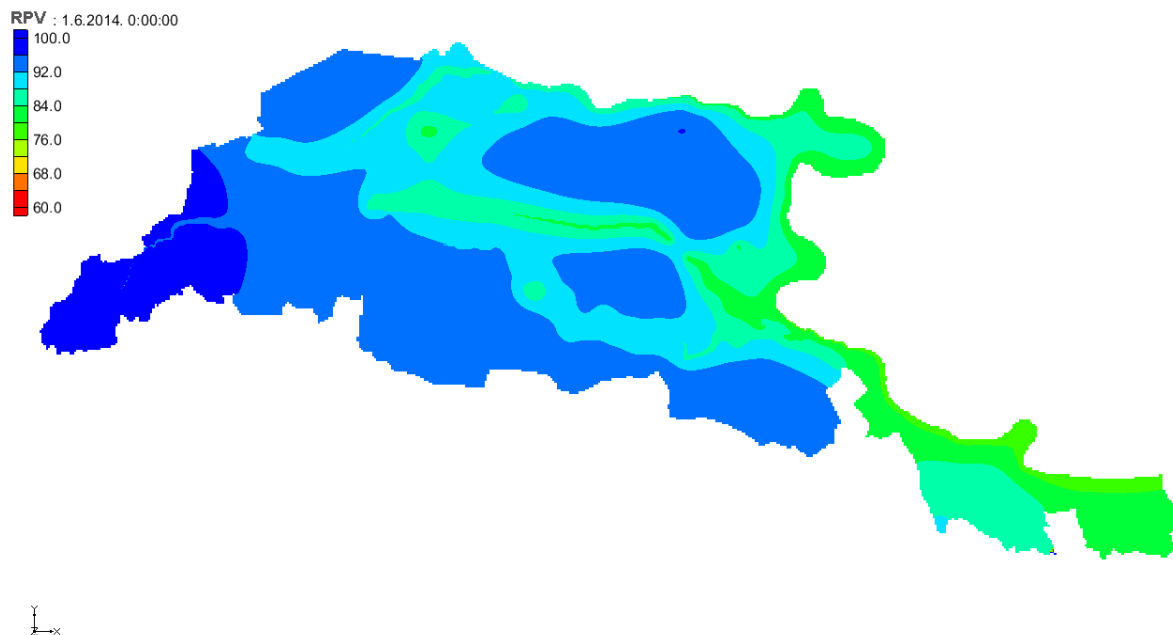
Na slici 6.12 prikazane su oscilacije podzemne vode na tri lokacije na slivu tijekom cijelog modeliranog razdoblja. I ovdje je vidljivo da su podzemne vode bile maksimalne u ljetnom razdoblju 2010. godine na sve tri lokacije. Bez obzira na razlike u apsolutnim razinama, sve lokacije prate isti trend osciliranja.



Slika 6.12 Osciliranje razine podzemne vode s gore naznačenim lokacijama

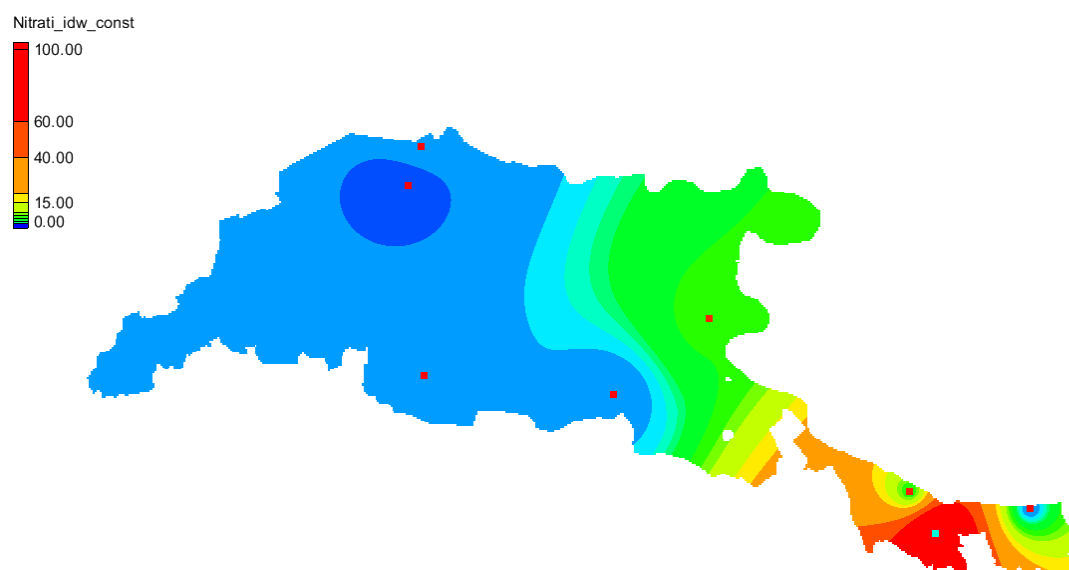
6.3. Model pronosa nitrata

Model pronosa nitrata rađen je u programskom paketu MT3DMS u okruženju GMS programa. Svi potrebni ulazni podatci navedeni su i opisani u poglavlju 5.9.3. Kako su za proračun pronosa nitrata potrebne brzine i razine podzemne vode određene preko paketa MODFLOW, korišteni su rezultati modela nestacionarnog toka podzemne vode. U tom su modelu simulirani uvjeti toka podzemnih voda od 2006. do 2015. godine, a za ulaz u MT3DMS model korišteni su rezultati dobiveni za lipanj 2014 (slika 6.13). godine jer su se tada počela provoditi terenska ispitivanja na kanalu Pumpa Orlovnjak koji je smješten na području sliva rijeke Vuke.



Slika 6.13 Razine podzemne vode u lipnju 2014. godine-ulaz u MT3DMS model

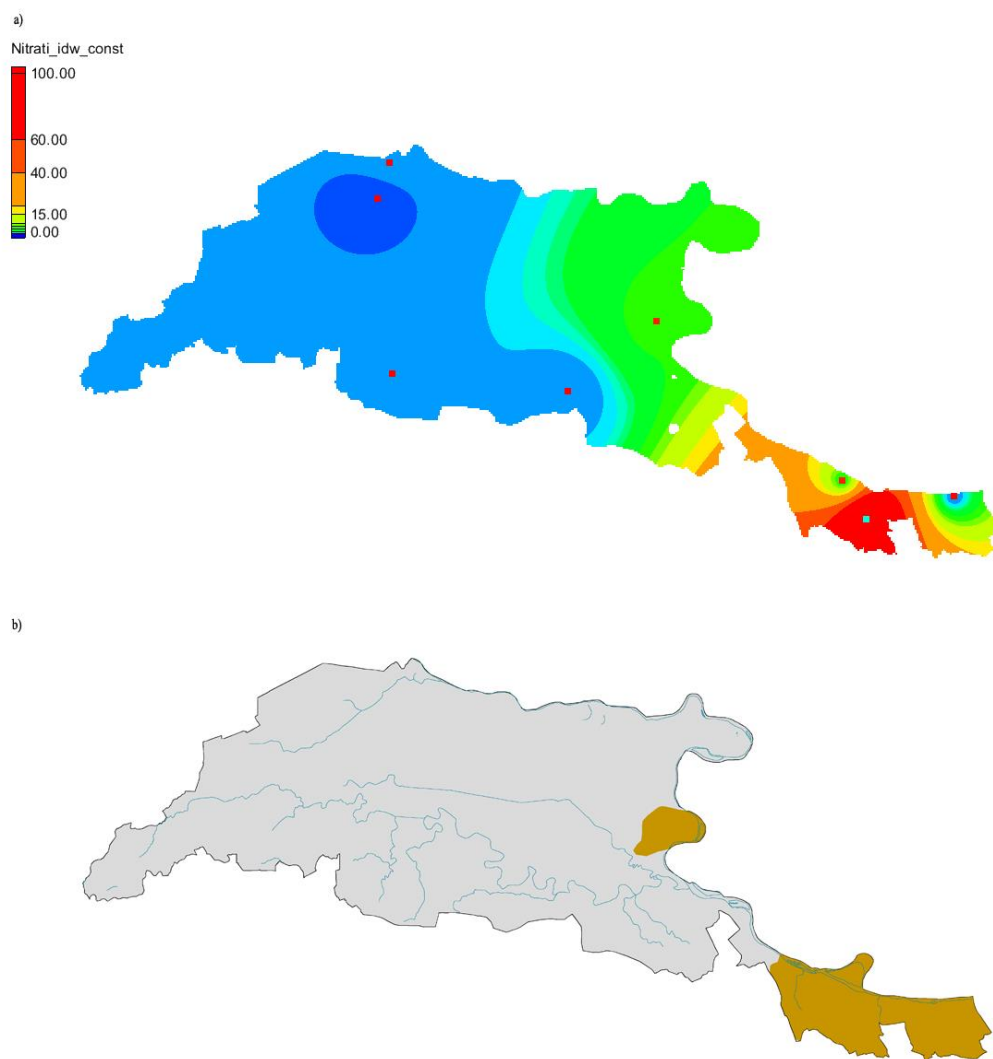
Kako je opisano u poglavlju 5.9.3, u modelu su uzete u obzir i početne koncentracije nitrata na području sliva zabilježene u lipnju 2014. Kako su koncentracije mjerene na 7 lokacija (označene crveno na slici 6.14), vrijednosti za cijelo slivno područje su dobivene metodom Inverse Distance Weighting i prikazane su na slici 6.14.



Slika 6.14 Početne koncentracije nitrata na području sliva

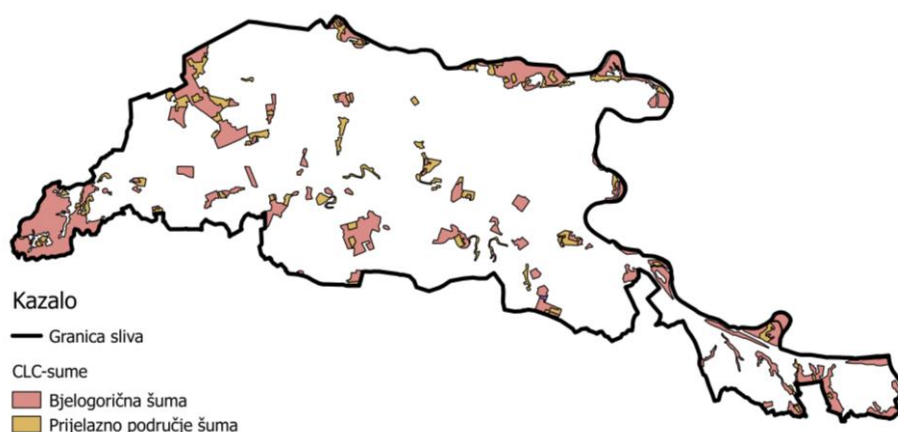
Početne koncentracije pokazuju veliku prostornu varijabilnost. U zapadnom i središnjem dijelu sliva koncentracije iznose između 1 i 2 mg/l (označeno plavom bojom na slici 6.13). Postupno se povećavaju prema istoku i iznose između 4 i 5 mg/l (zelena boja). Najistočniji dio sliva karakteriziraju i najveće zabilježene koncentracije koje lokalno dosežu vrijednost čak do 105 mg/l (crvena boja).

Interpolacija početnih vrijednosti nitrata za područje sliva rijeke Vuke pokazala je visoku podudarnost s kartom ranjivih područja na onečišćenje nitratima u Hrvatskoj (slika 6.15). Naime, upravo su na dijelu sliva označenim kao ranjivo područje i najveće koncentracije nitrata. One dosežu čak i 105 mg/l što je znatno veće od maksimalne dopuštene koncentracije od 50 mg/l.



Slika 6.15 Usporedba a) koncentracija nitrata s b) kartom ranjivih područja

Usporedbom prostorne raspodjele koncentracije s kartom namjene površina sliva rijeke Vuke, može se primjetiti da područja manjih koncentracija nitrata odgovaraju područjima gdje je veći udio šumske vegetacije, a to je zapadni dio sliva (slika 6.16). Iako utjecaj šuma na pronos nitrata nije bio predmet ovoga rada, nego je, između ostalog, analiziran utjecaj travnate vegetacije u melioracijskim kanalima, šumska, odnosno drvenasta vegetacija koristi nitrata iz pora tla za svoj rast i razvoj i u većoj mjeri od travnate vegetacije zbog dubokog korijenskog sustava. Prema (Zhang & Hiscock, 2011) postotak prekrivenosti šumama predstavlja dobar pokazatelj koncentracije nitrata u podzemnim vodama gdje veći postotak prekrivenosti odgovara nižim vrijednostima koncentracija. U nastavku na slici 6.16 je prikazan pokrov prema CLC nomenklaturi za 2006. godinu. Kako je pokazano na slici 5.5, od tada nije bilo značajnih promjena obzirom na namjenu površina na slivnom području pa 2006. godina može biti mjerodavna za usporedbu.



Slika 6.16 Udio šumske vegetacije za područje sliva rijeke Vuke prema CLC nomenklaturi

Pronos nitrata definiran je procesima advekcije, disperzije, sorpcije i biodegradacije. Advekcija i disperzija predstavljaju najgori mogući slučaj obzirom na konačne koncentracije, dok sorpcija usporava kretanje oblaka onečišćenja, a uslijed biodegradacije se smanjuje koncentracija onečišćenja. U slučaju pronosa nitrata, biodegradacija reflektira proces denitrifikacije u saturiranim vodonosnicima (Zhang & Hiscock, 2011; Molénat & Gascuel-Odoux, 2002). Svi navedeni procesi su korišteni i u brojnim drugim radovima (Narula & Gosain, 2013; Zhang & Hiscock, 2011; Hantush & Wang, 2003; Molénat & Gascuel-Odoux, 2002) dok ima i onih gdje su sorpcija i biodegradacija zanemareni (Takounjou et al., 2013; Jiang & Somers, 2008). Obzirom na dosadašnja istraživanja provedena na sličnim područjima

(Filipović, 2012) gdje je dokazan utjecaj denitrifikacije u uvjetima hidromorfnih tala, u ovom je radu, uz advekciju i disperziju, pronos nitrata opisan i sorpcijom i biodegradacijom.

Pronos advekcijom se može računati po nekoliko metoda koje su integrirane u paket MT3DMS, a to su: Metoda trećeg reda (ultimativna) (engl. *Third Order TVD Scheme (ULTIMATE)*), Standardna metoda konačnih razlika (engl. *Standard finite difference method*), Metoda karakteristika (engl. *Method of characteristic (MOC)*), Modificirana metoda karakteristika (engl. *Modified method of characteristic (MMOC)*) i Hibridna (engl. *Hybrid MOC/MMOC*). Kod posljednje tri metode mogu se razlikovati i algoritmi praćenja (Eulerov prvog reda, Runge-Kutta četvrtog reda i kombinirani). Odabrana je metoda trećeg reda (ultimativna) za pronos nitrata zbog toga što predstavlja kombinaciju metode karakteristika i metode konačnih razlika (Zheng et al., 2012).

Disperzija je definirana koeficijentom longitudinalne disperzije, kao i omjerima horizontalne transverzalne i longitudinalne disperzije te vertikalne transverzalne i longitudinalne disperzije čije su vrijednosti navedene u poglavlju 5.9.3.

Sorpcija se računa preko linearne izoterme, a biodegradacija nepovratnom kinetičkom reakcijom prvog reda. Najvažniji parametar za opisivanje djelovanja biodegradacije i navedene reakcije je konstanta brzine reakcije. Ona direktno utječe na smanjenje koncentracije promatranog onečišćenja.

Za kalibraciju modela korišteno je 7 piezometara s koncentracijama zabilježenim u veljači 2015. godine. U tablici 6.5 nalaze se njihovi parametri. Dopušteno odstupanje je definirano kao 95% interval pouzdanosti.

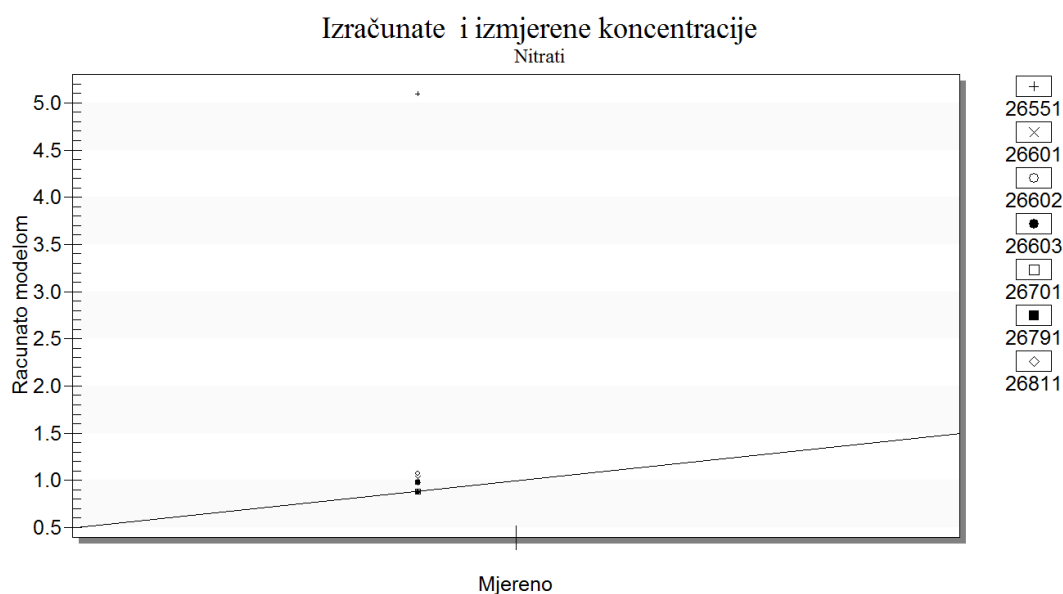
Tablica 6.5 Piezometri korišteni za kalibraciju pronosa nitrata

Naziv	Šifra piezometra	x koordinata	y koordinata	Koncentracija nitrata (mg/l)	Dopušteno odstupanje
Cerić, Z-1	26551	6574733	5030495	0,9	0,045
Vinogradi, Pz-2	26601	6544266	5048685	0,9	0,045
Vinogradi, Pz-2a	26602	6544254	5048703	0,9	0,045
Vinogradi, Pz-3	26603	6542842	5044539	0,9	0,045
Skela, Z2	26701	6608784	5010424	0,9	0,045

Semeljci, P1	26811	6544568	5024478	0,9	0,045
Tordinci, Z-1	26791	6564564	5022448	0,9	0,045

Kako bi se dobila što manja razlika izračunatih i izmjerenih koncentracija na lokacijama navedenim u tablici 6.5 varirani su sljedeći parametri: volumna gustoća tla, poroznost te konstanta brzine reakcije prvog reda. Poklapanje kao kod kalibracije u modelu stacionarnog toka podzemnih voda nije bilo moguće zbog izrazito malih zabilježenih koncentracija, a samim time i malih intervala odstupanja, naznačenim u tablici 6.5, ali i zbog početnih koncentracija koje su bile zabilježene na 9 lokacija, a interpolirane na cijelo slivno područje. Tako da vrijednosti dobivene interpolacijom na nekim mjestima odstupaju od stvarnih vrijednosti. Zbog nedostatka većeg broja lokacija na kojima se mjeri koncentracija nitrata, nije moguće znati realne vrijednosti za cijelo slivno područje.

Na slici 6.17 prikazani su odnosi izmjerenih i izračunatih koncentracija nitrata. Kako dubina na kojoj su zabilježene koncentracije nitrata u veljači 2015. godine odgovara 2. sloju u modelu, on je služio za usporedbu. Najveće odstupanje (4,91 mg/l) pokazuje lokacija Cerić, Z-1 koja je smještena na istočnom dijelu sliva. Na tom dijelu ne postoje izmjerene koncentracije u početnom trenutku pa se odstupanje pripisuje interpolaciji.

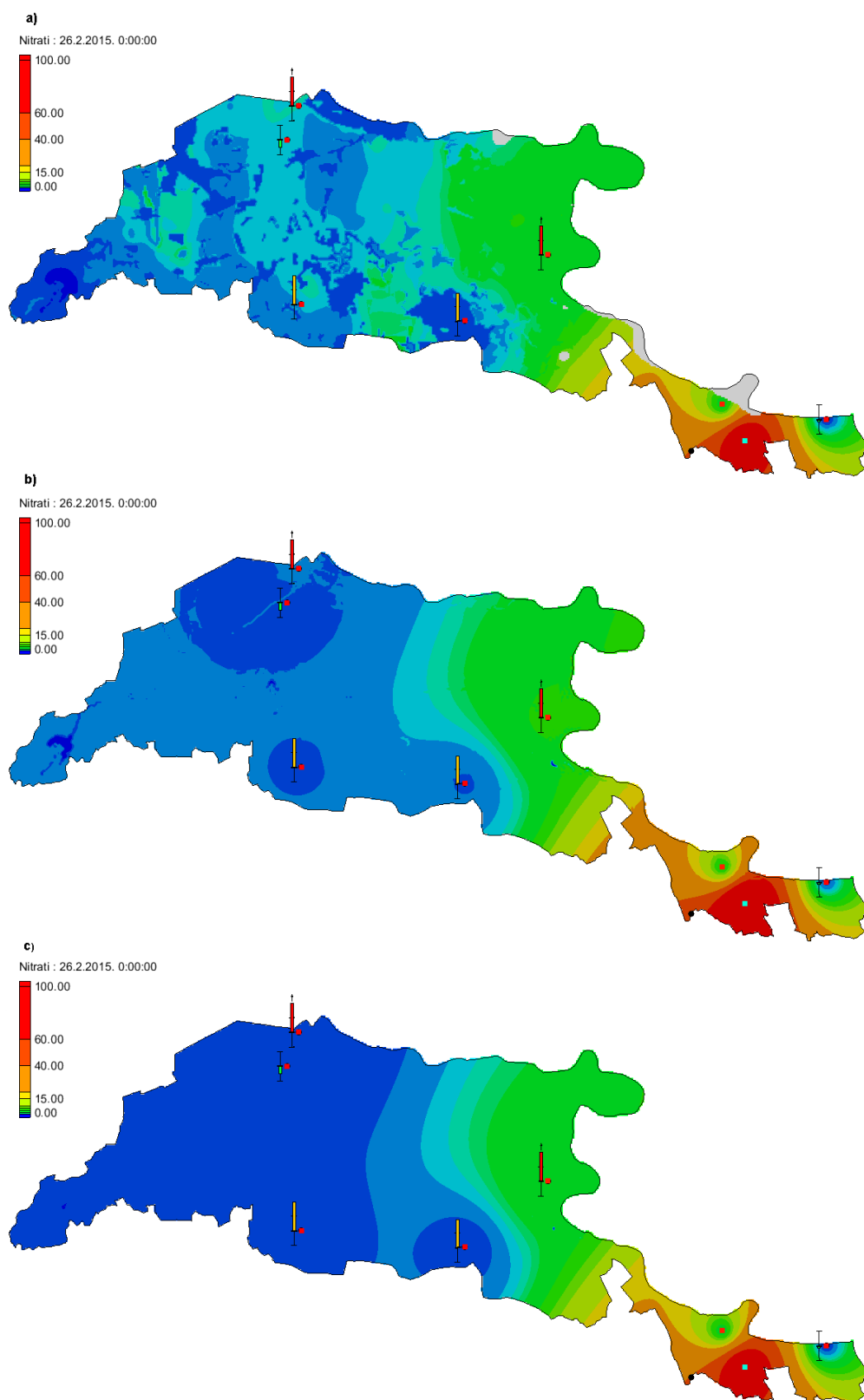


Slika 6.17 Odnos izmjerenih i izračunatih koncentracija nitrata

U nastavku je dan popis svih modelom izračunatih koncentracija nitrata na lokacijama piezometara za kalibraciju (tablica 6.6). Dvije su lokacije unutar dopuštenog intervala odstupanja (zeleni stupci na slici 6.18), dvije su jako blizu (žuti stupci), dok preostale tri imaju veće odstupanje (crveni stupci). To veće odstupanje je posljedica jako malog intervala odstupanja (0,045 mg/l) i interpoliranih početnih vrijednosti koncentracija. Treba napomenuti da su dva piezometra pod šiframa 26601 i 26602 smješteni jako blizu pa su njihove oznake na slici 6.18 preklopljene.

Tablica 6.6 Piezometri korišteni za kalibraciju pronosa nitrata

Naziv	Šifra piezometra	Izračunata koncentracija nitrata	Odstupanje
Cerić, Z-1	26551	5,095	-4,21
Vinogradi, Pz-2	26601	1,018	-0,12
Vinogradi, Pz-2a	26602	1,07	-0,18
Vinogradi, Pz-3	26603	0,868	0,02
Skela, Z2	26701	0,883	0,007
Semeljci, P1	26811	0,978	-0,087
Tordinci, Z-1	26791	1,0974	-0,08



Slika 6.18 Koncentracije nitrata dobivene nakon kalibracijskog postupka (a-1.sloj, b-2-sloj, c-3. sloj)

Kako su razlike u izračunatim i izmjerenim koncentracijama na analiziranim lokacijama prihvatljive, usvojene su vrijednosti parametara kojima je to i postignuto. Njihov popis, početne i usvojene vrijednosti nakon kalibracije prikazani su u tablici 6.7.

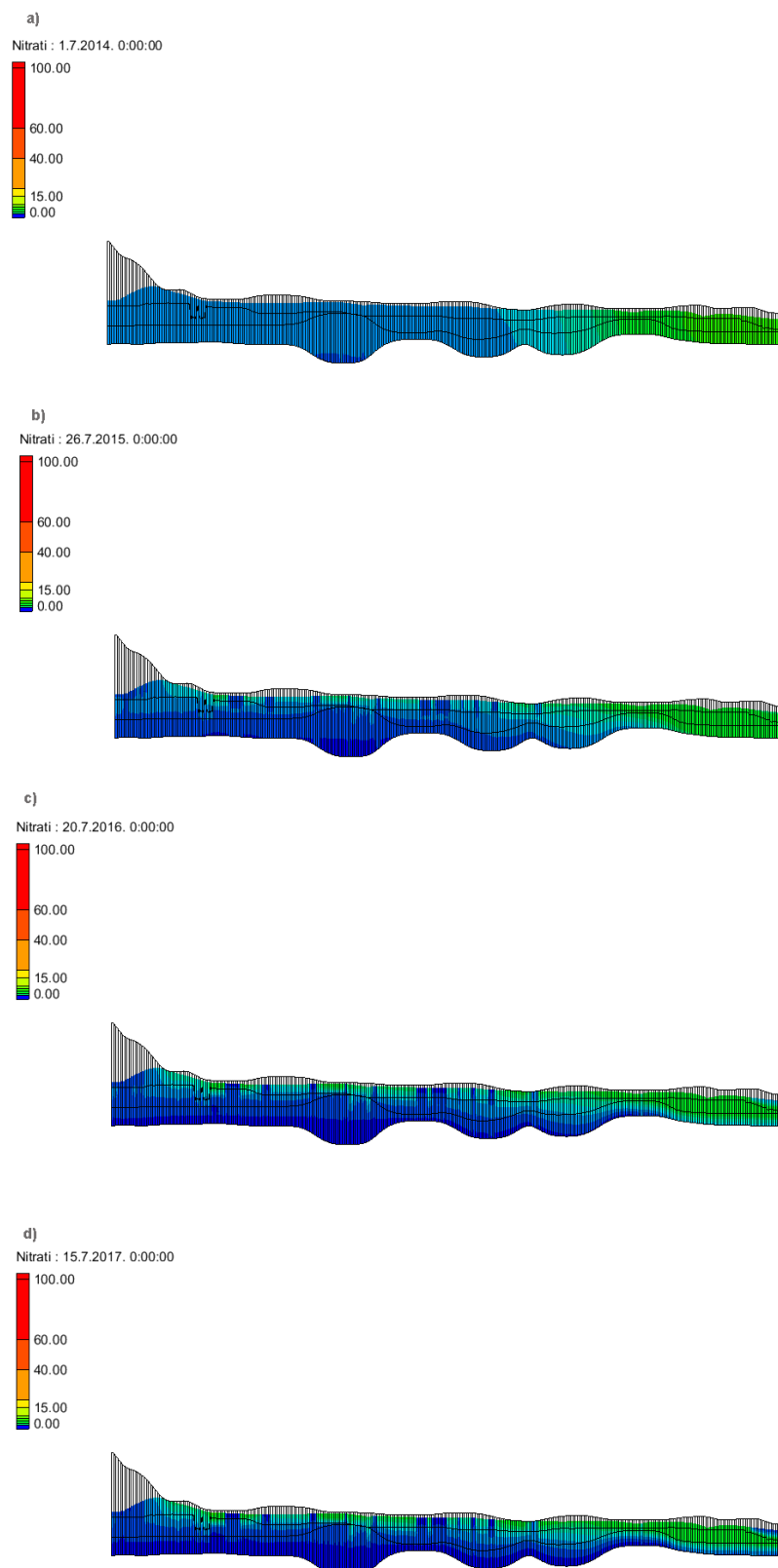
Tablica 6.7 Parametri korišteni u procesu kalibracije

Parametar	Početna vrijednost	Usvojena vrijednost
Volumna gustoća tla [kg/m^3]	1600	1500
Poroznost 1. i 3. sloja [-]	0,35	0,5
Poroznost 2. sloja [-]	0,3	0,35
Konstanta brzine reakcije prvog reda	0,006	0,001

Usvojene vrijednosti ne odstupaju značajno od početnih osim u slučaju konstante brzine reakcije prvog reda. Ta je konstanta vezana za proces biodegradacije, a kako ovisi o lokalnim uvjetima, značajno varira s obzirom na promatranu lokaciju.

Obzirom na to da proces kalibracije nije zahtjevao značajniju promjenu većine ulaznih parametara i na postignuto dobro poklapanje između izmjerenih i modelom izračunatih koncentracija, opravdano je korištenje sva četiri navedena procesa za opisivanje pronosa nitrata u automorfnim i hidromorfnim tlima.

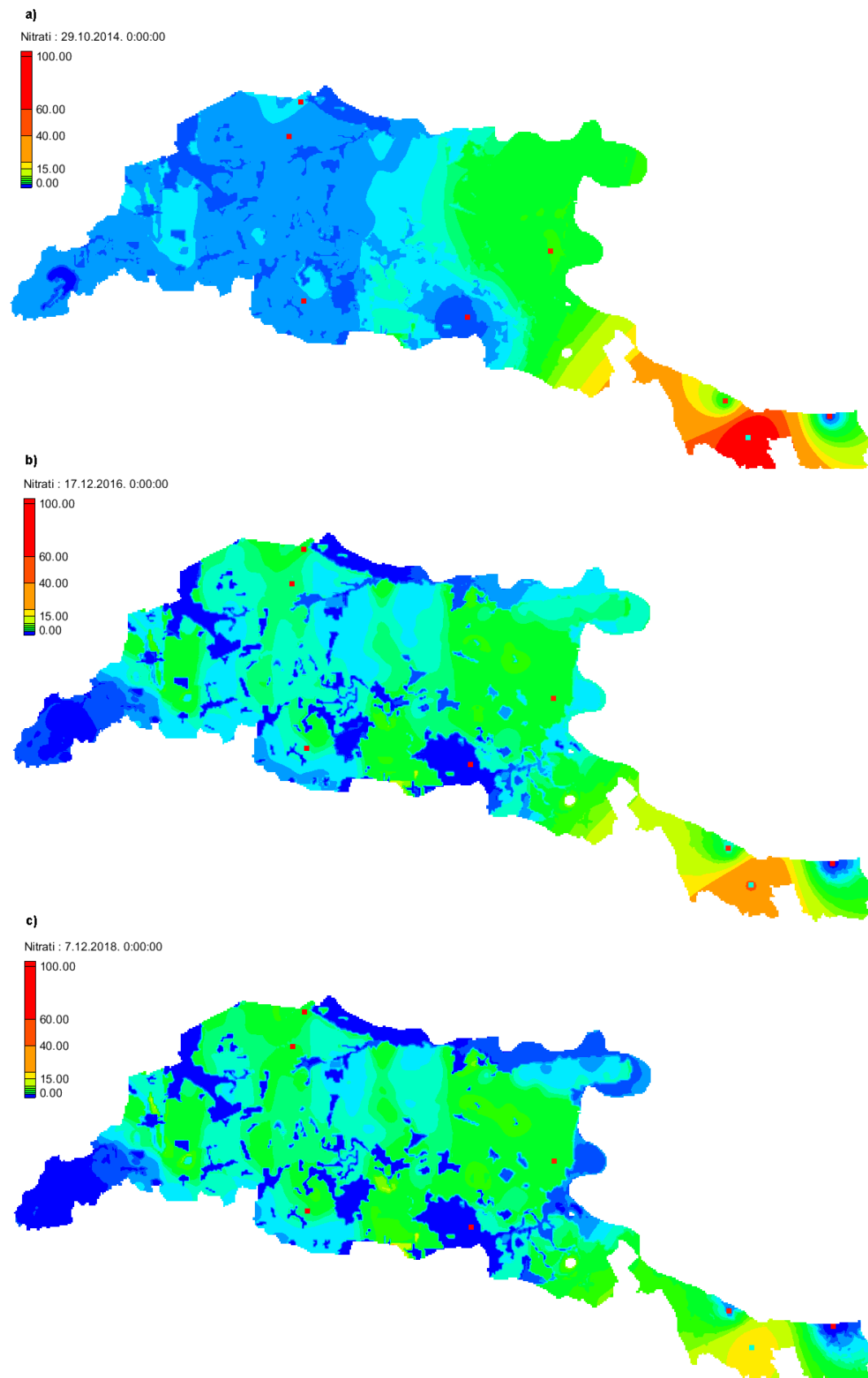
Kako je i model pronosa nitrata rađen po datumima za razdoblje od 10 godina, u nastavku je dan prikaz koncentracije nitrata po slojevima za 4 sukcesivne godine.



Slika 6.19 Pronos nitrata kroz slojeve tla s naznačenim datumima

Na slici 6.19 prikazan je pronos nitrata po slojevima terena u vremenu. Najveća je koncentracija nitrata u prvom sloju, ako se promatra po slojevima, gdje se i nalaze poljoprivredne parcele koje su izvor onečišćenja. To se onečišćenje u obliku nitrata s vremenom spušta do drugog i gornjeg dijela trećeg sloja. Kako su zelenom bojom označene veće koncentracije, za svaki su vremenski pomak najveće koncentracije nitrata u istočnom dijelu sliva. Uzrok tomu su vrijednosti početnih koncentracija koje su na tom dijelu sliva najveće, ali i smjer strujanja podzemnih voda koji je od zapada prema istoku pa odnosi onečišćenje prema tom smjeru.

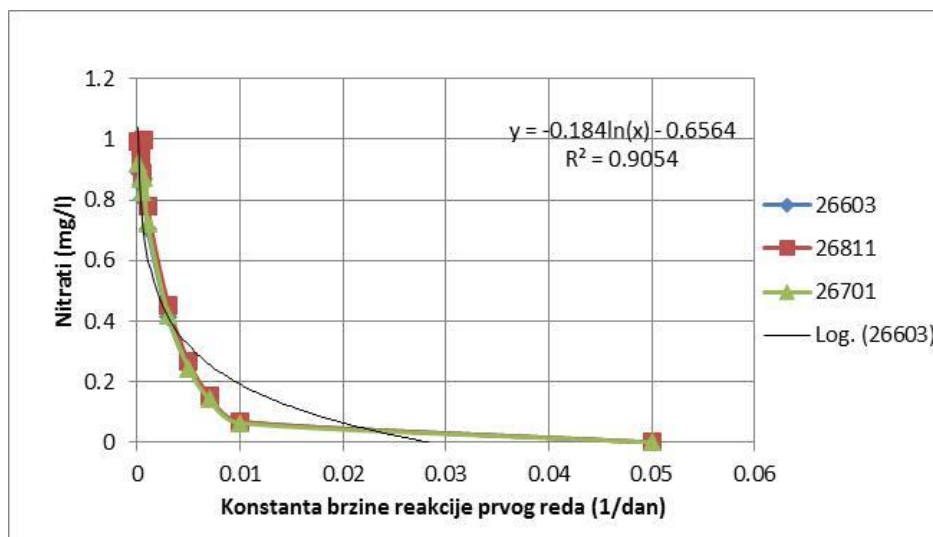
U nastavku je dan prikaz koncentracija također po različitim vremenima, ali za gornji sloj kako bi se bolje uočio prostorni raspored koncentracije i pronosa nitrata.



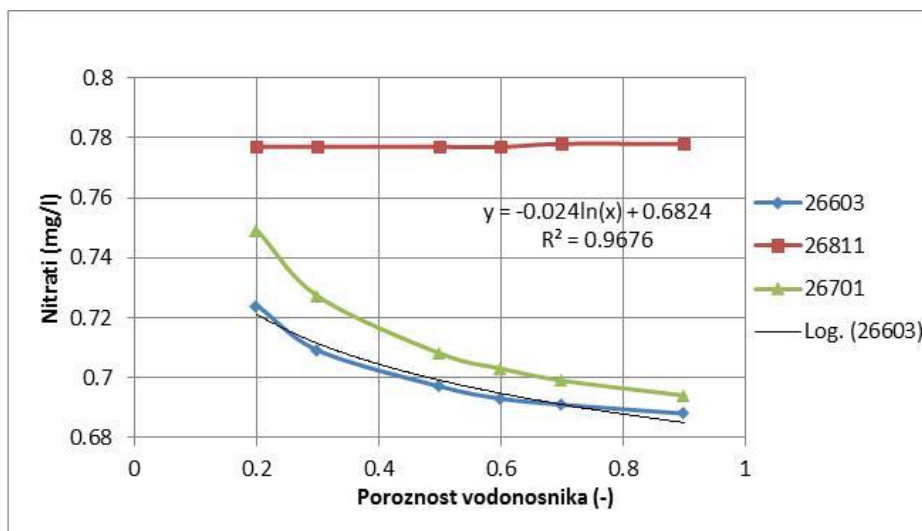
Slika 6.20 Prikaz koncentracija nitrata za prvi sloj (vremenski inkrement: 2 godine)

Rezultati na slici 6.20 a) pokazuje raspodjelu koncentracije nitrata vrlo sličnu početnim koncentracijama. Kako se povećava vremenski odmak od trenutka upuštanja nitrata kao onečišćenja (lipanj 2014. godine), tako se povećava koncentracija uslijed i na mjestima upuštanja, a učinak početne koncentracije opada što je posebno vidljivo na jugoistočnom dijelu sliva gdje su početne vrijednosti bila najveće (označene crvenom bojom).

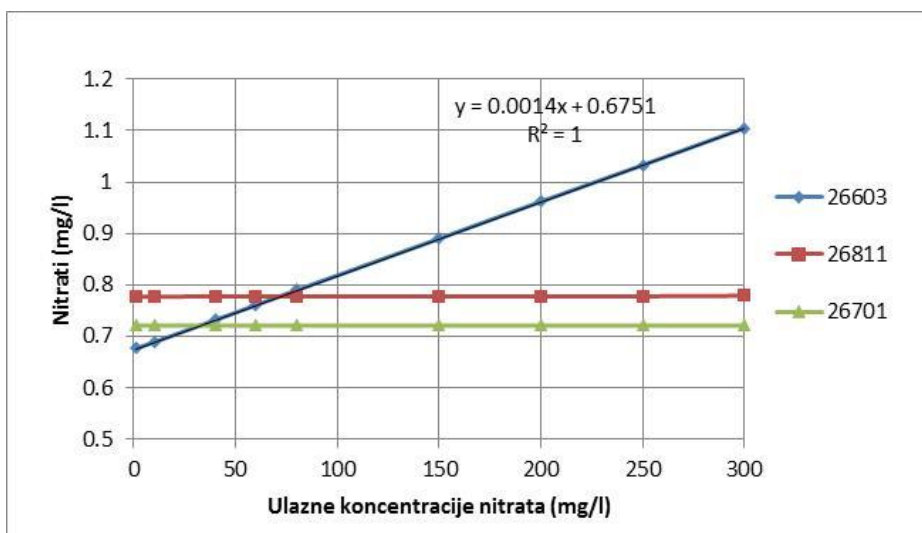
Za definiranje utjecaja pojedinog parametra modela na konačan rezultat u ovoj fazi modeliranja u sklopu MT3DMS paketa nije postajala mogućnost automatske provedbe parametarske analize kao što je to bio slučaj u MODFLOW paketu pomoću opcije PEST. Kako bi se, unatoč tome, dobio uvid u veličinu utjecaja pojedinog parametra na pronos nitrata, analiza je rađena ručno za parametre čije je variranje tijekom procesa kalibriranja imalo najveći utjecaj na promjenu rezultata. Osim njih, u parametarsku analizu uključene su i početne koncentracije nitrata na slivnom području kao i vrijednost neto koncentracije nitrata koja predstavlja ulazno onečišćenje, odnosno ulaznu koncentraciju. Analiza je rađena tako što se vrijednost jednog parametra varirala dok su svi drugi parametri u modelu ostali konstantni. Dobiveni rezultati su bilježeni i prikazani na onim mjestima gdje se kalibracijom postiglo najbolje poklapanje, a to su lokacije piezometara pod oznakama 26603, 26811 te 26701 i to za datum za koji je kalibracija i rađena. Rezultati provedene analize su prikazani na slikama 6.21 do 6.24.



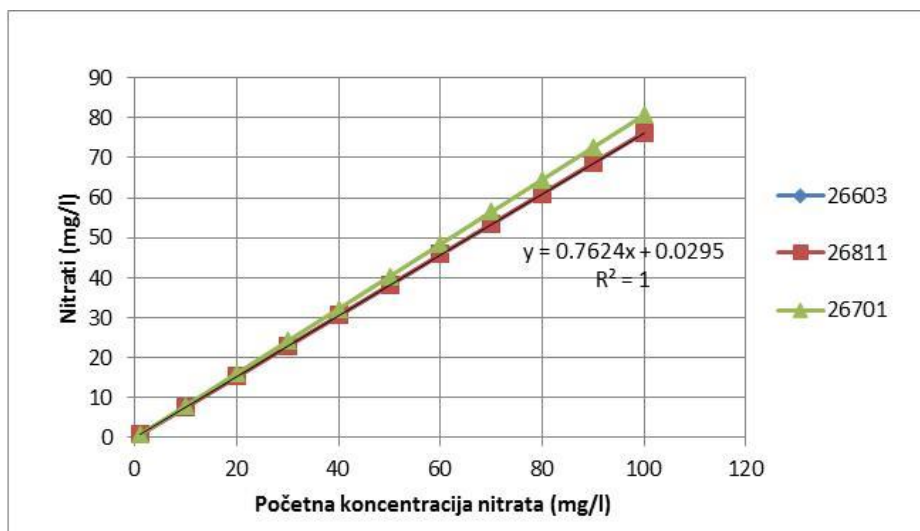
Slika 6.21 Odnos konstante brzine reakcije prvog reda i izračunatih koncentracija nitrata



Slika 6.22 Odnos poroznosti vodonosnika i izračunatih koncentracija nitrata



Slika 6.23 Odnos ulazne i izračunate koncentracije nitrata



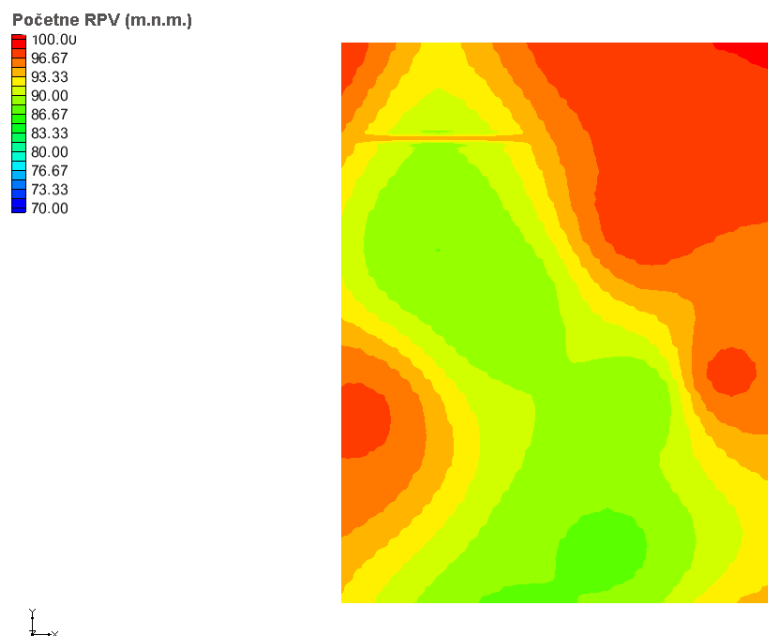
Slika 6.24 Odnos početne i izračunate koncentracije nitrata

Provedena analiza je pokazala vrlo malu promjenu koncentracije nitrata variranjem vrijednosti poroznosti, ulazne koncentracije i konstante brzine reakcije prvog reda. Treba naglasiti i da te promjene nisu jednoznačne na sve tri lokacije zbog heterogenosti sliva, ali i zbog njihovog položaja obzirom na poljoprivredne površine koje predstavljaju izvor onečišćenja u modelu. Trend je prikazan za piezometar 26603, a pokazuje linearan odnos između početne i izračunate koncentracije te između ulazne i izračunate koncentracije ($R^2=1$) te logaritamske trendove između konstante brzine reakcije prvog reda i izračunatih koncentracija nitrata ($R^2=0,905$) i između poroznosti vodonosnika i izračunatih koncentracija nitrata ($R^2=0,967$). Najveće promjene u rezultatima su uzrokovale ipak početne koncentracije nitrata, dok je variranje ostalih parametara uzrokovalo značajno manje promjene.

6.4. Konverzija modela na manje područje

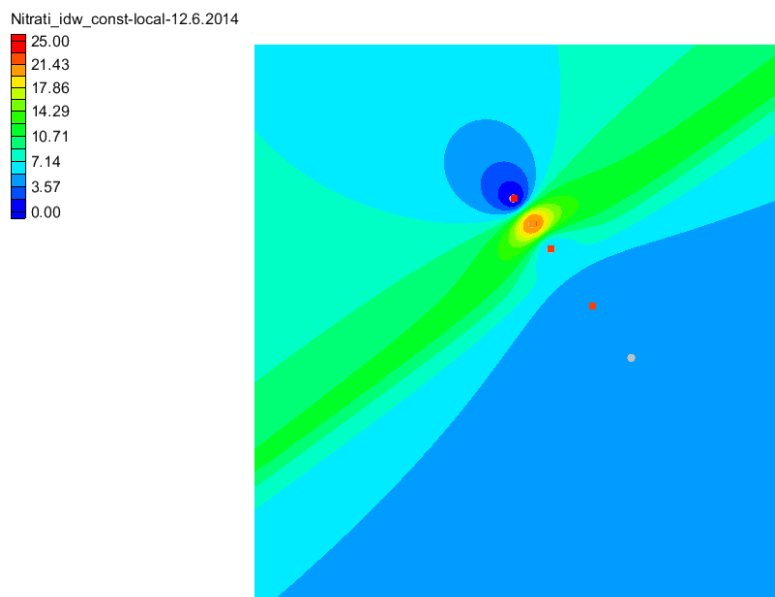
Kako je utvrđeno prethodnim modelom, konstanta brzine reakcije prvog reda ima značajan utjecaj na rezultate pronosa nitrata zato što se preko njega reflektira utjecaj biodegradacije. To je proces, uz sorpciju, kojim se smanjuje udio nitrata, dok se djelovanjem advekcije i disperzije nitrati pronose dalje i širi im se zona utjecaja. Ovaj manji model koji pokriva područje, odnosno kanal i poljoprivrednu parcelu gdje su se provodila terenska ispitivanja u trajanju od 2 godine, poslužit će za definiranje te konstante za uvjete obalne vegetacije, odnosno one unutar melioracijskog kanala. Na taj će se način odrediti koliki utjecaj vegetacija u kanalima ima na smanjenje nitrata. Rubni uvjeti za takav model su dobiveni konverzijom

modela cijelog sliva gdje su uvjeti poznati i dobro definirani. Rezultati nestacionarnog modela strujanja, samo prilagođeni i definirani za manje područje (slika 6.25), korišteni su i ovdje kao ulazni parametar i osnovu za proračun pronosa nitrata.



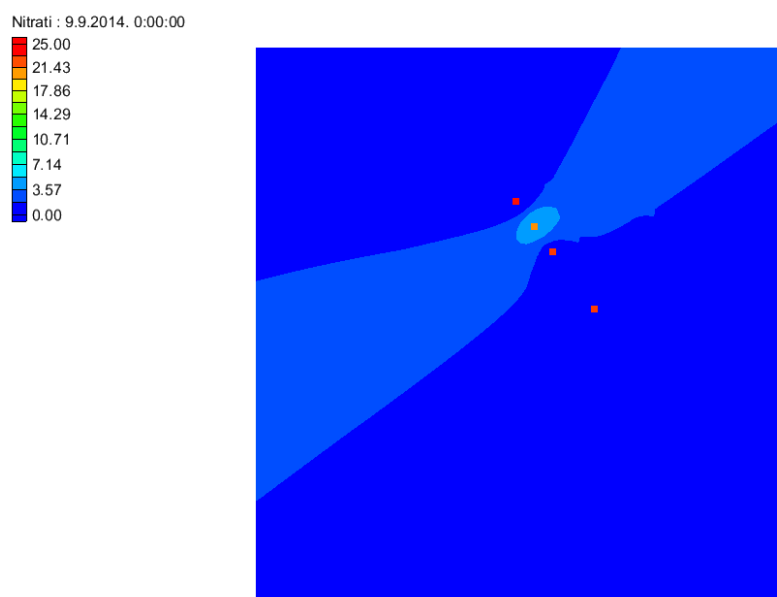
Slika 6.25 Početne razine vode dobivene konverzijom modela cijelog slivnog područja

Na tako definiran tok podzemne vode, za neto ulaz nitrata postavljene su koncentracije izmjerene na piezometrima smještenim između lijeve obale kanala i poljoprivredne parcele, dok su koncentracije s desne obale kanala služile za kalibraciju i definiranje konstante brzine reakcije prvog reda kako je to i opisano u poglavlju 5.9.4. Prikaz raspodjele početnih koncentracija prikazan je na slici 6.26. Svi ostali parametri su preuzeti iz modela cijelog slivnog područja. Varirana je samo vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda dok se nije dobilo zadovoljavajuće podudaranje izmjerenih vrijednosti i vrijednosti izračunatih modelom.



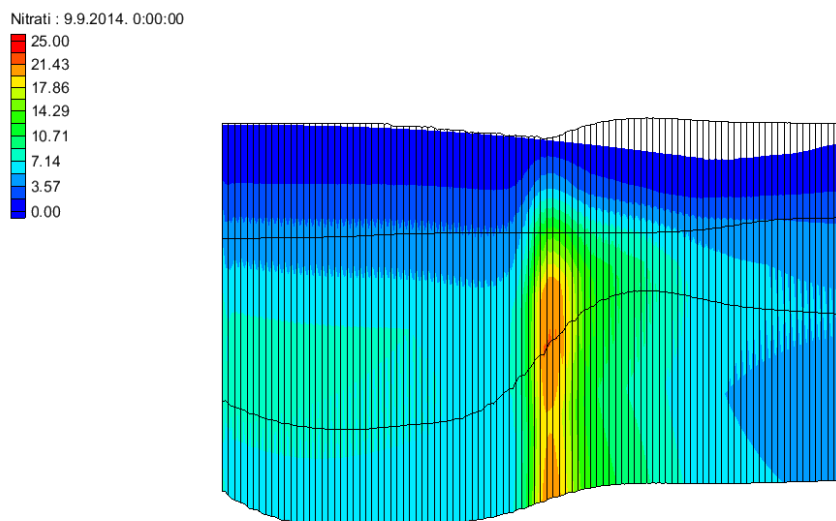
Slika 6.26 Početne koncentracije nitrata izmjerene u lipnju 2014. godine

U nastavku su prikazani rezultati nakon simulacije za rujan 2014. godine gdje se vidi da su vrijednosti koncentracija osjetno manje nego na početku. Tako najveća koncentracija nitrata nakon simulacije za rujan 2014. godine iznosi 5 mg/l (svijetlo plava boja na slici 6.27), dok su vrijednosti početne koncentracije na tom mjestu iznosile 21,6 mg/l.



Slika 6.27 Rezultati za rujan 2014. godine-1. sloj modela

Na slici 6.28 koja prikazuje raspodjelu koncentracija nitrata kroz slojeve terena vidljivo je kako je ona u zabilježenom trenutku veća u 2. i 3. sloju nego u 1. Te veće koncentracije odgovaraju početnim vrijednostima koje su zadane u modelu. Smanjenje se postupno odvija od gornjih prema donjim slojevima terena.



Slika 6.28 Rezultati za rujun 2014. godine-poprečni presjek

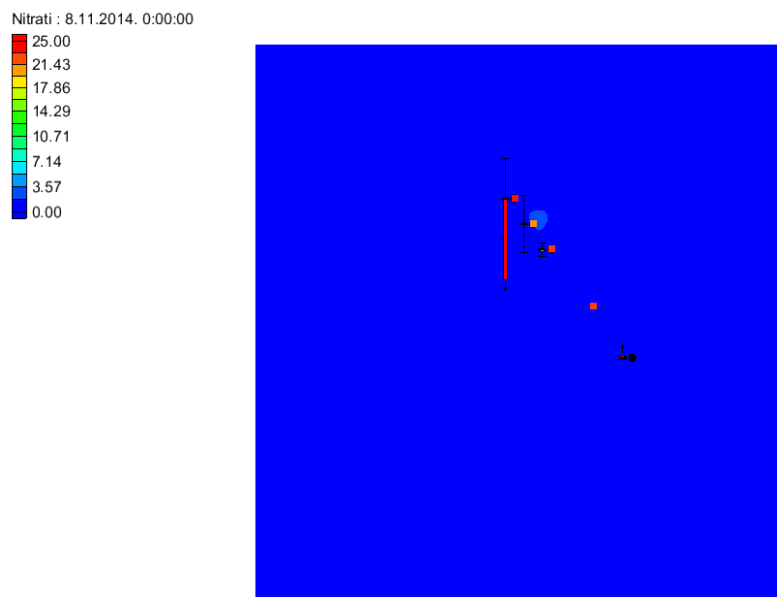
Kalibracija je rađena prema vrijednostima koncentracija zabilježenim u studenome 2014. godine na piezometrima smještenim uz desnu obalu kanala Pumpa Orlovnjak. Dopusćeni interval odstupanja određen je kao i kod predhodnih kalibracija (95% interval pouzdanosti). Tijekom procesa kalibriranja, varirana je samo konstanta brzine reakcije prvog reda. Usvojena je ona vrijednost koja je dala najmanju razliku između opaženih vrijednosti na terenu i onih izračunatih modelom što je prikazano u tablici 6.8.

Tablica 6.8 Odstupanja između izmjerenih i izračunatih vrijednosti po piezometrima dobivena variranjem konstante brzine reakcije prvog reda

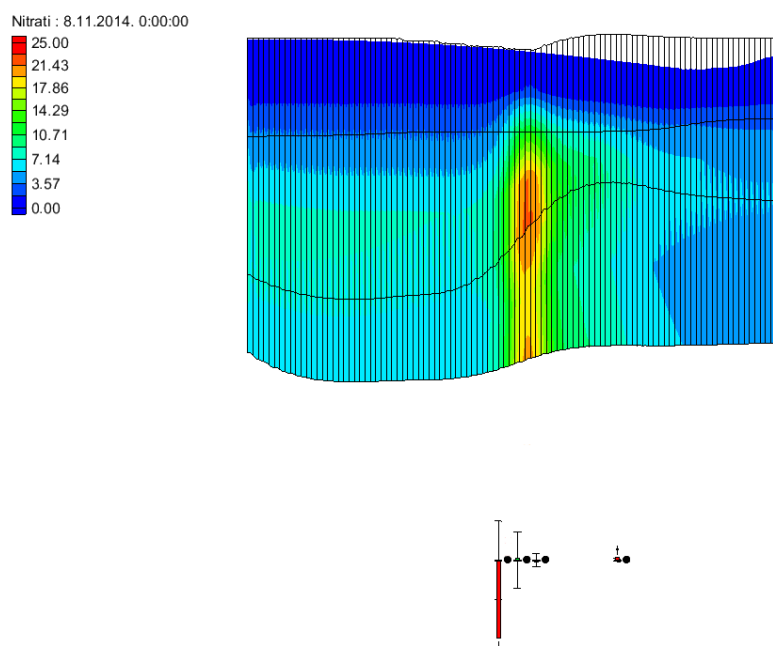
Vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda	P-1	P-3	P-5	P-9
0,001	2,29	-16,64	-4,40	-3,27
0,005	2,54	-8,55	-2,25	-1,78
0,009	2,67	-4,13	-1,08	-0,97

Vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda	P-1	P-3	P-5	P-9
0,01	2,70	-3,38	-0,88	-0,83
0,012	2,73	-2,16	-0,56	-0,61
0,015	2,77	-0,86	-0,22	-0,37
0,016	2,78	-0,54	-0,13	-0,31
0,017	2,79	-0,26	-0,06	-0,26
0,018	2,79	-0,007	-0,007	-0,22
0,019	2,80	0,21	0,064	-0,17

Nakon analize rezultata, usvojena je vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda 0,018. Na piezometrima P-3 i P-5 ostvareno je minimalno odstupanje dok je ono nešto veće kod piezometra P-9. Međutim, piezometar P-1 je tijekom cijelog postupka kalibriranja pokazivao velika odstupanja s vrlo malom promjenom (od 2,29 do 2,80). Ta najveća razlika obzirom na ostale piezometre se objašnjava time što je smješten najuzvodnije s obzirom na ostale piezometre pa u tom dijelu kanala nema izmjene vode jer je većinu vremena suh. Njemu najbliže su i lokalna cesta, kao i farma krava što znatno utječe na pronos i koncentraciju nitrata. Konačni rezultati prikazani su na slikama 6.29 i 6.30.



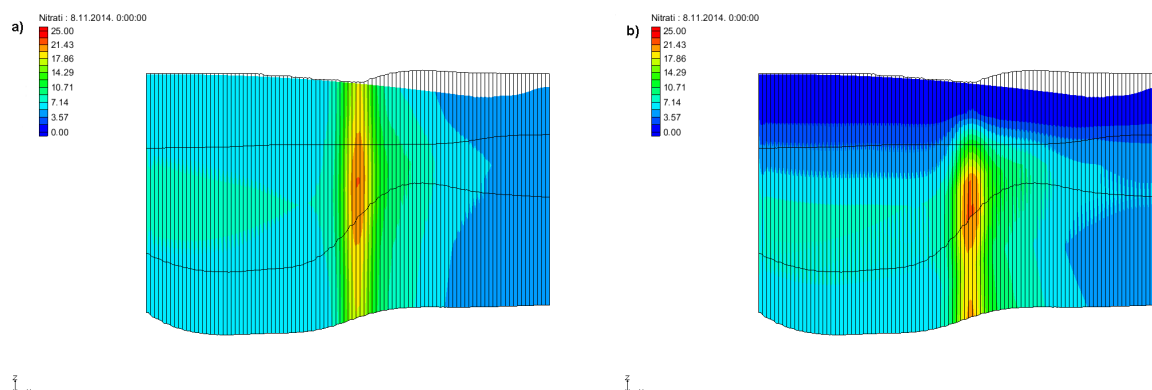
Slika 6.29 Rezultati nakon kalibracije-1. sloj



Slika 6.30 Rezultati nakon kalibracije-poprečni presjek

Rezultati nakon postupka kalibriranja pokazuju osjetno smanjenje koncentracija u prvom sloju što je rezultat procesa biodegradacije, odnosno denitrifikacije, uz koji je vezana konstanta brzine reakcije prvog reda. Na slici 6.31 dana je usporedba u raspodjeli

koncentracija kakva je bila na početku procesa kalibriranja i na kraju. Tamnijom plavom su označene manje vrijednosti koncentracije nitrata.



Slika 6.31 Usporedba raspodjele koncentracija za a) vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda 0,001, b) vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda 0,018

Za djelovanje biodegradacije, kako je već ranije opisano, korištena je nepovratna reakcija prvog reda koja predstavlja gubitak mase u otopljenoj i sorbiranoj fazi. Kako su procesi koji se mogu opisati primjenom ove reakcije često vrlo složeni, vrlo je važno dobro definirati konstantu brzine reakcije prvog reda za otopljenu fazu. Preko nje se reflektira djelovanje denitrifikacije koja rezultira smanjenjem koncentracije nitrata. Vrijednost konstante se razlikuje od autora do autora. Tako ona prema (Zhang & Hiscock, 2011) iznosi 0,008 1/dan dok su Hantush & Wang (2003) definirali vrijednost konstante 0,006 1/dan za redoks-prijelaznu zonu promatarnog vodonosnika, a potom su odredili vrijednosti konstante za dva vodotoka koja su obrasla vegetacijom i na taj su način definirali utjecaj koji obalna vegetacija ima na proces denitrifikacije. Iznosi konstanti koje su dobivene (0,017 i 0,006 1/dan) odgovaraju vrijednosti konstante (0,018 1/dan) u ovom radu za utjecaj vegetacije u melioracijskom kanalu. Konstanta je dobivena procesom kalibracije na temelju opaženih koncentracija nitrata u piezometrima smještenim s obje strane promatranog kanala. Ova se vrijednost razlikuje od one dobivene modelom za cijelo slivno područje. Ta je vrijednost nešto manja i iznosi 0,001 1/dan te je i ona usvojena nakon procesa kalibracije. Odražava utjecaj denitrifikacije u uvjetima automorfnih i hidromorfnih tala i dobivenih razina podzemne vode.

6.5. Terenska mjerenja

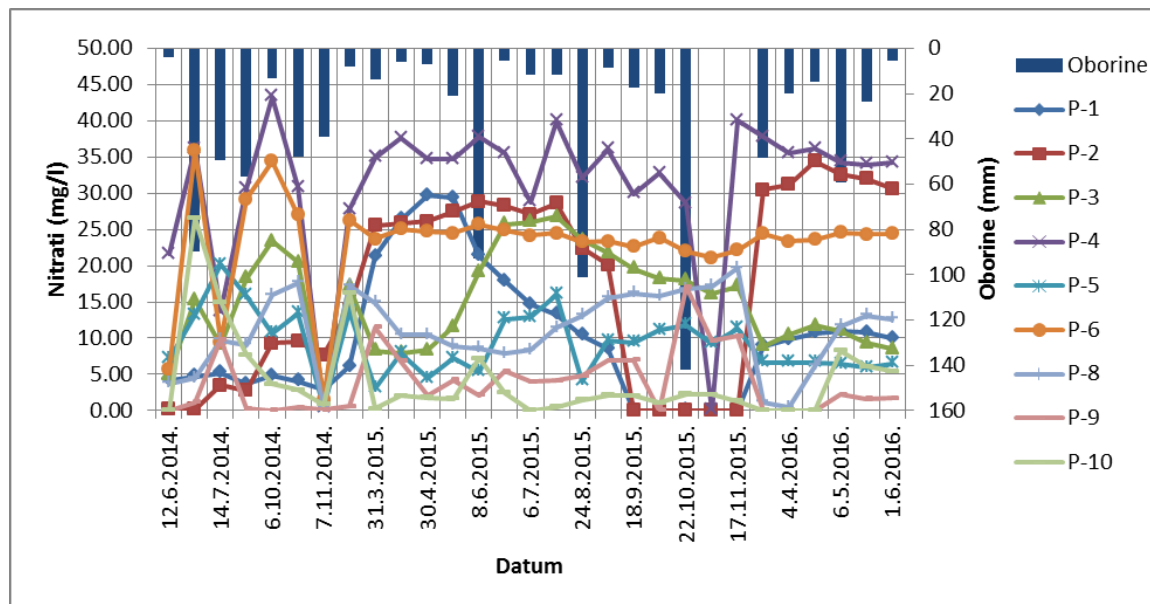
Kako je već opisano u poglavlju 5.7, uz kanal Pumpa Orlovnjak, koji je smješten na području sliva rijeke Vuke, provodila su se dvogodišnja terenska ispitivanja od lipnja 2014. do lipnja 2016. godine. Uz lijevu obalu kanala nalazi se poljoprivredna parcela, a s desne je prilazna cesta. Plitki piezometri su smješteni s obje obale kanala u istim ravninama. Parnim brojevima su označeni oni uz poljoprivrednu parcelu, a neparnim oni uz cestu (slika 5.13). Tijekom vegetacijskog razdoblja, dva puta mjesečno, mjerene su razine podzemne vode i koncentracije nitrata u svakom piezometru. Dio je rezultata dobivenih terenskim mjerenjem korišten u modelima, a u cijelosti će biti prikazan u ovom poglavlju. U tablici 6.9 nalaze se osnovni statistički parametri nizova određenih koncentracija nitrata po piezometrima, a u prilogu 1 sve zabilježene koncentracije.

Tablica 6.9 Osnovni statistički parametri nizova koncentracije nitrata (mg/l)

Piezometar	Br. uzoraka	Sr. vrijednost	St. dev.	Min. vrijednost	Max. vrijednost
P-1	24	12,05	8,18	2,85	29,64
P-2	24	20,79	11,51	0,19	34,47
P-3	29	15,12	6,78	1,98	26,75
P-4	28	32,13	8,51	0,42	43,34
P-5	29	9,30	4,39	0,49	20,14
P-6	29	23,11	6,93	1,53	35,98
P-8	29	10,98	5,42	0,41	19,68
P-9	25	4,74	4,41	0,04	17,11
P-10	25	4,83	6,19	0,00	26,63

Najmanji broj uzoraka je iz piezometara P-1 i P-2 zato što su tijekom jeseni 2015. godine, uslijed malo oborina, presušili. Kod piezometara P-9 i P-10 je također manji broj uzoraka, ali iz drugog razloga. Oni su u proljeće 2016. godine pretrpjeli oštećenja pa se na tim mjestima nisu mogli uzimati uzorci do ugradnje novih plitkih piezometara. Najveća zabilježena koncentracija je 43,34 mg/l na piezometru P-4, a najmanja 0 na piezometru P-10. Obzirom da su piezometri, pogotovo oni označenim parnim brojem, pozicionirani odmah uz

poljoprivrednu parcelu koja se prihranjuje gnojivima, koncentracije nitrata na svim piezometrima su dosta niske što se vidi iz tablice 6.9 ali i na slici 6.32 gdje se nalazi prikaz svih zabilježenih koncentracija po piezometrima tijekom analiziranog razdoblja.

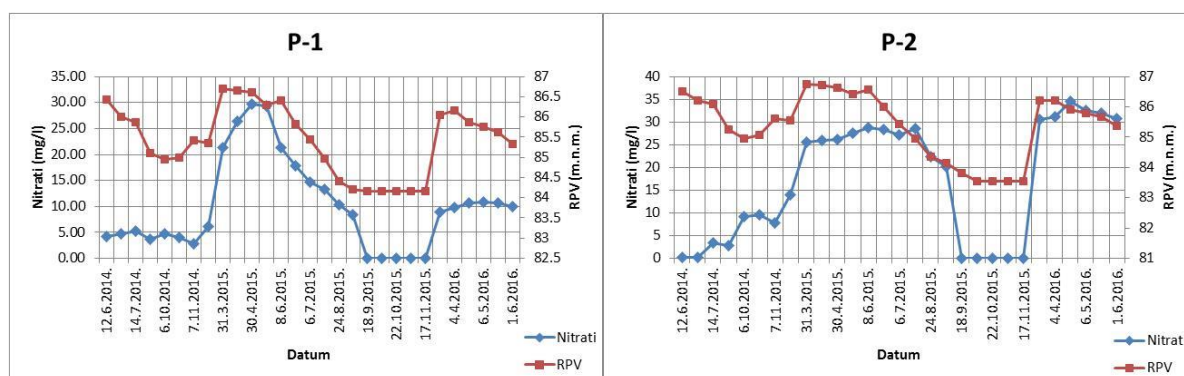


Slika 6.32 Zabilježene koncentracije nitrata od lipnja 2014. do lipnja 2016. godine u plitkim piezometrima s naznačenim količinama oborina

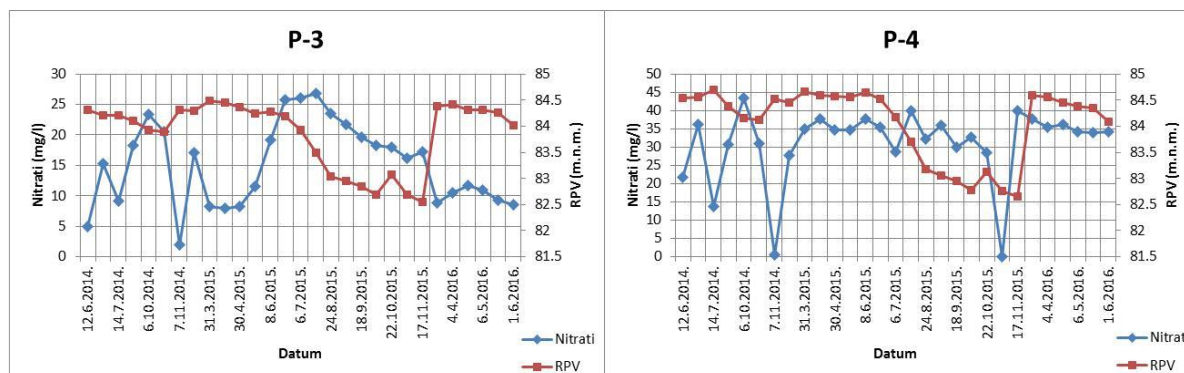
Piezometar P-4, na kojim je zabilježena maksimalna koncentracija nitrata, tijekom cijelog razdoblja terenskih i laboratorijskih mjerenja pokazivao je najveće koncentracije nitrata, ali sa značajnom standardnom devijacijom (8,51). Najmanja međusobna odstupanja su na piezometru P-5, dok su piezometri P-9 i P-10 pokazivali najmanje koncentracije.

Važno je istaknuti da tijekom cijelog analiziranog razdoblja, ni u jednom uzorku nije detektirana koncentracija nitrata veća od 50 mg/l što je maksimalna dopuštena koncentracija prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN56/2013), ali i granična vrijednost prema Nitratnoj direktivi (91/676/EEZ). Najveća koncentracija nitrata iznosi 43,34 mg/l, a zabilježena je na piezometru P-4. Važno je spomenuti da se na poljoprivrednim parcelama smještenima uz piezometre i lijevu obalu kanala koristila prihrana u obliku gnojiva KAN i gnojnice u količinama koje propisuju Načela dobre poljoprivedne prakse. Usporedba s ostalim istraživanjima koja su provedena u Hrvatskoj, a opisana su u poglavlju 1.3, pokazuje da su koncentracije nitrata određene u sklopu ovih mjerenja manje.

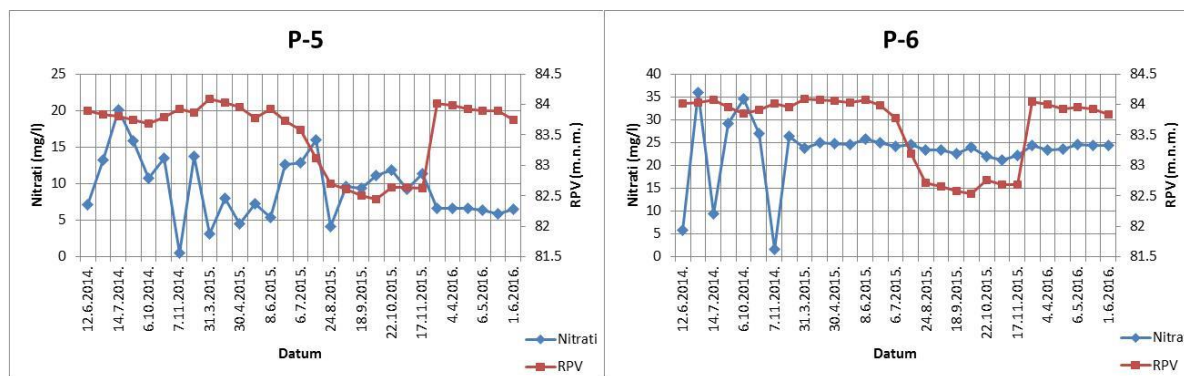
Kako se uz koncentraciju nitrata mjerila i razina podzemne vode na svakom piezometru, u nastavku su dani prikazi oba parametra po pojedinom piezometru. Tablica sa svim izmjerenim razinama podzemne vode se nalazi u prilogu 2. Rezultati su prikazani po parovima piezometara koji su smješteni u istoj ravni na suprotnim obalama kanala. Jedino nisu prikazani rezultati za piezometar P-7 jer je uništen odmah poslije ugradnje.



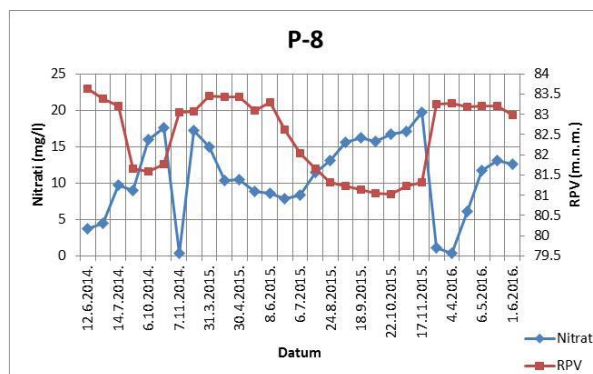
Slika 6.33 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-1 i P-2



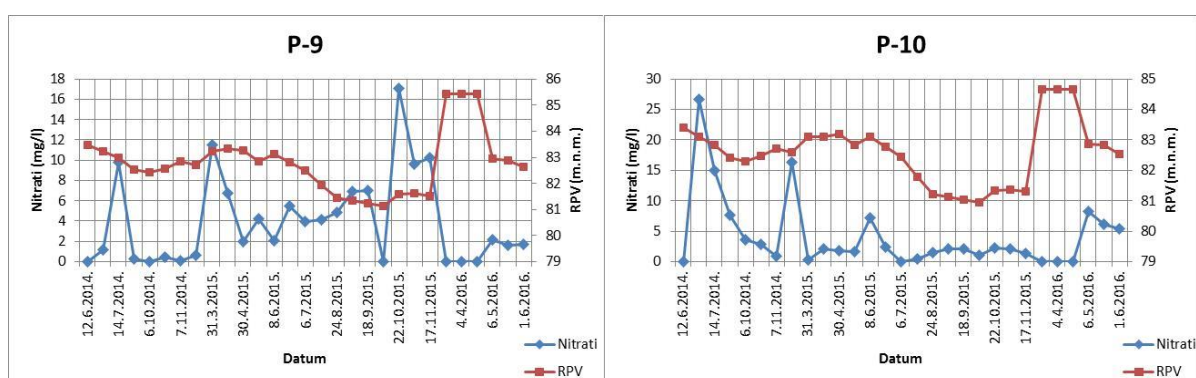
Slika 6.34 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-3 i P-4



Slika 6.35 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-5 i P-6



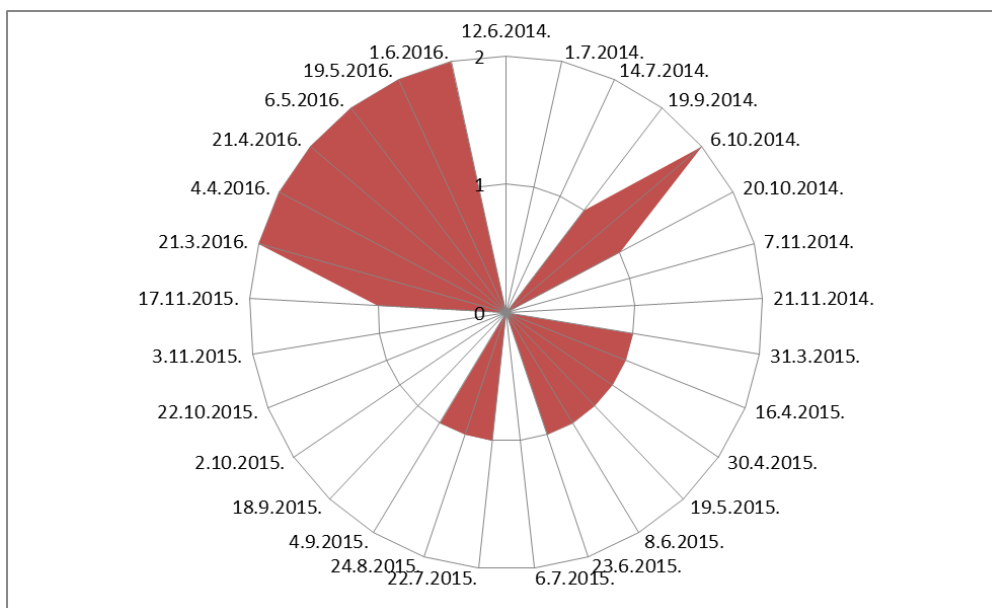
Slika 6.36 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-8



Slika 6.37 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-9 i P-10

Najniže razine podzemnih voda zabilježene su u jesenskom razdoblju 2015. godine, a najviše u proljeće 2016. godine. Piezometri P-1 i P-2 pokazuju slične trendove ponašanja koncentracije nitrata i osciliranja razina podzemnih voda (slika 6.33), dok kod ostalih taj trend nije uočljiv, ali će se kasnije detaljnije analizirati.

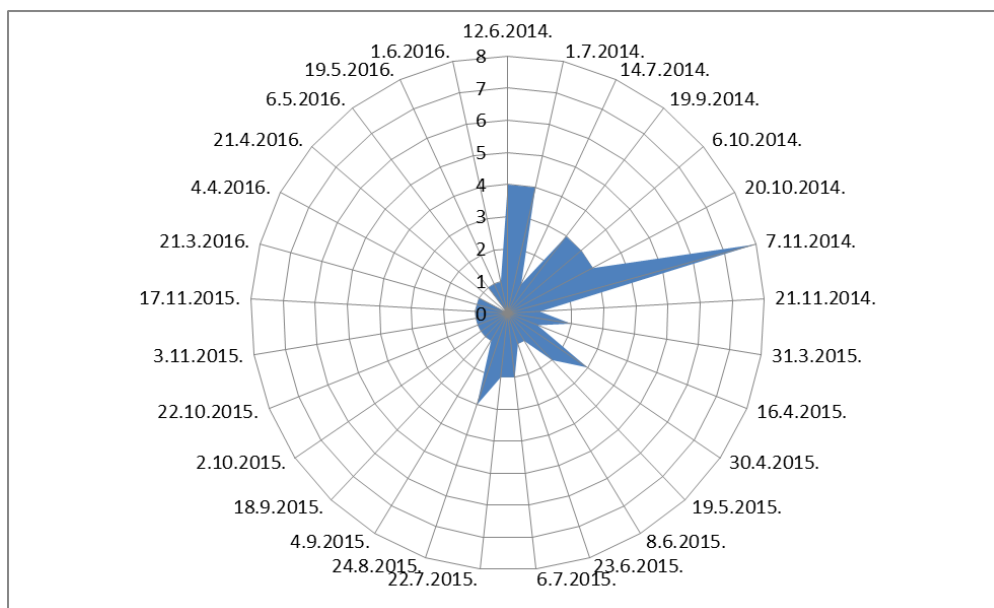
Analiza najvećih koncentracija nitrata po datumima je pokazala pojavljivanje najvećih zabilježenih koncentracija od travnja do lipnja (slika 6.38). Iako je to razdoblje u obje analizirane godine obilježeno najvećim koncentracijama, još se izdvajaju listopad 2014. te kolovoz 2015. godine. Kako granična vrijednost od 50 mg/l nije zabilježena tijekom ispitivanja, odabrana je koncentracija od 30 mg/l kao mjerodavna za ovu analizu. Tako slika 6.38 prikazuje frekvenciju pojavljivanja koncentracija većih od 30 mg/l. Treba napomenuti da su sve koncentracije veće od navedene zabilježene na piezometrima smještenim uz poljoprivrednu parcelu.



Slika 6.38 Frekvencije pojavljivanja koncentracija nitrata većih od 30 mg/l

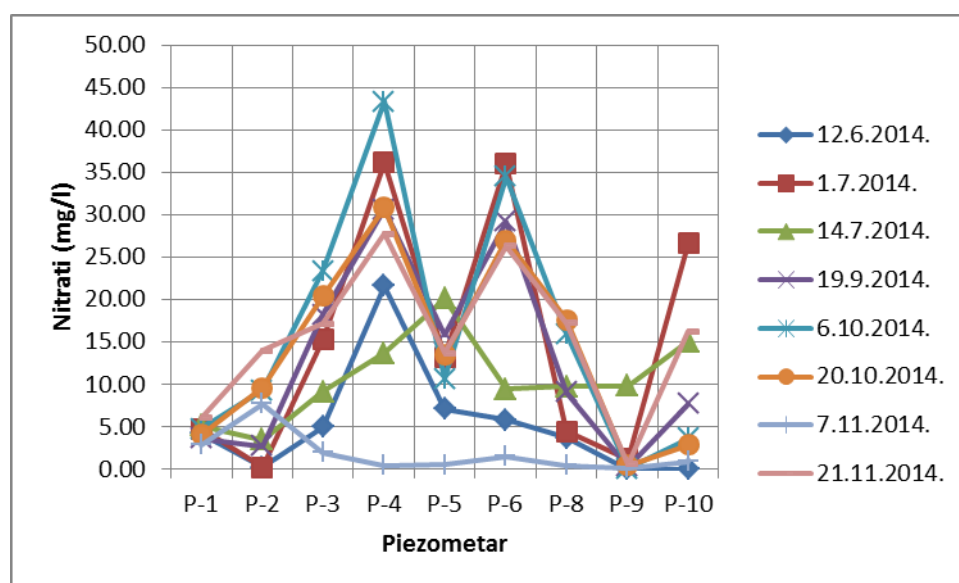
Rezultati analize pojavnosti maksimalnih koncentracija nitrata (iznad 30 mg/l) je u skladu s literaturom (Filipović, 2012, Rutkoviene et al., 2005) s tim da je važno napomenuti da je prihrana ovdje korištena u ljetnim mjesecima.

Na isti su način analizirane i najmanje zabilježene koncentracije. Ovdje je kao granična vrijednost odabrana koncentracija od 5 mg/l. Najveća frekvencija pojavljivanja njezanih koncentracija je 8 i zabilježena je u studenome 2014. godine (slika 6.39). To znači da je na 8 od 9 piezometara zabilježena koncentracija manja od 5 mg/l. Ostali mjeseci u kojima je također zabilježena veća frekvencija su lipanj, listopad za obje godine te kraj travnja u 2015. godini.

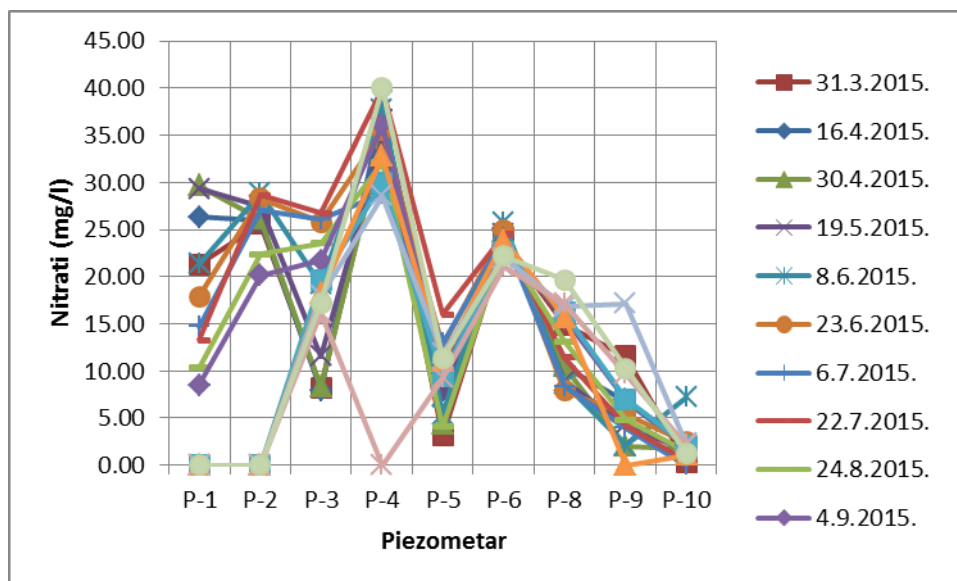


Slika 6.39 Frekvencije pojavljivanja koncentracija nitrata manjih od 5 mg/l

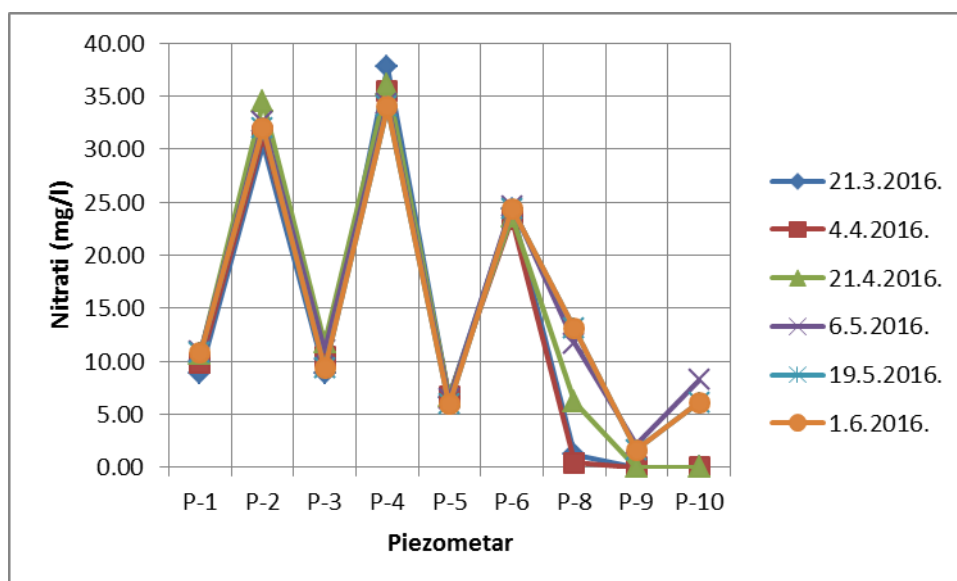
Ako se zabilježene koncentracije prikažu po datumima uzorkovanja, kroz cijelo razdoblje se uočavaju pikovi na parnim piezometrima, odnosno onima na lijevoj obali kanala uz poljoprivrednu parcelu. To je prikazano slikom 6.40 za 2014. godinu, 6.41 za 2015. te 6.42 za 2016. godinu. Prikaz je razdvojen na tri slike radi veće preglednosti. Skokovi u koncentracijama obzirom na piezometar iz kojeg se uzorkovalo posebno su izraženi u 2016. godini. S druge strane, obzirom na datum uzimanja uzoraka, uočljiva je stagnacija zabilježenih koncentracija.



Slika 6.40 Koncentracije nitrata u 2014. godini

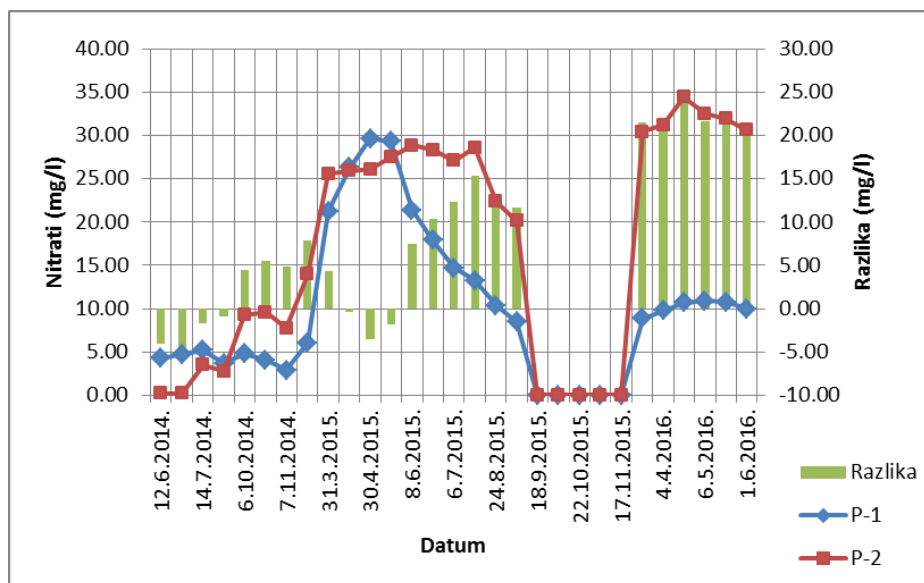


Slika 6.41 Koncentracije nitrata u 2015. godini

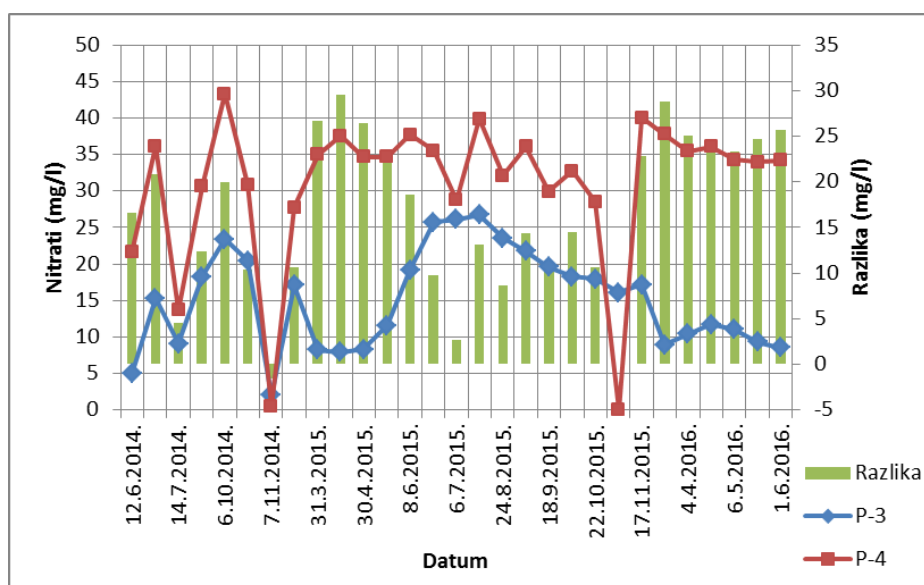


Slika 6.42 Koncentracije nitrata u 2016. godini

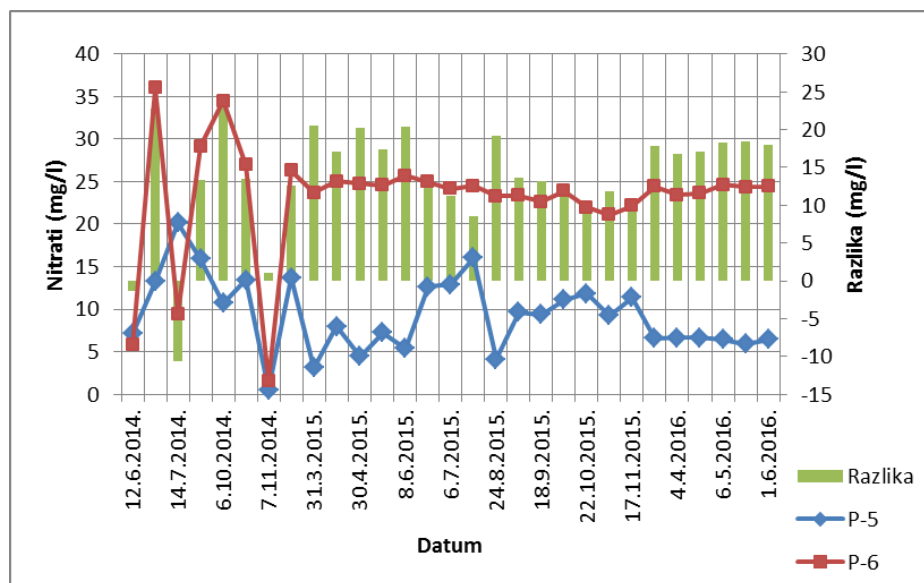
Kako bi se zornije prikazala razlika u koncentracijama nitrata određena u piezometrima smještenima u istoj ravlini na dvije obale kanala, u nastavku su prikazane razlike u koncentracijama obzirom na promatrane parove piezometara (slike 6.43 do 6.46).



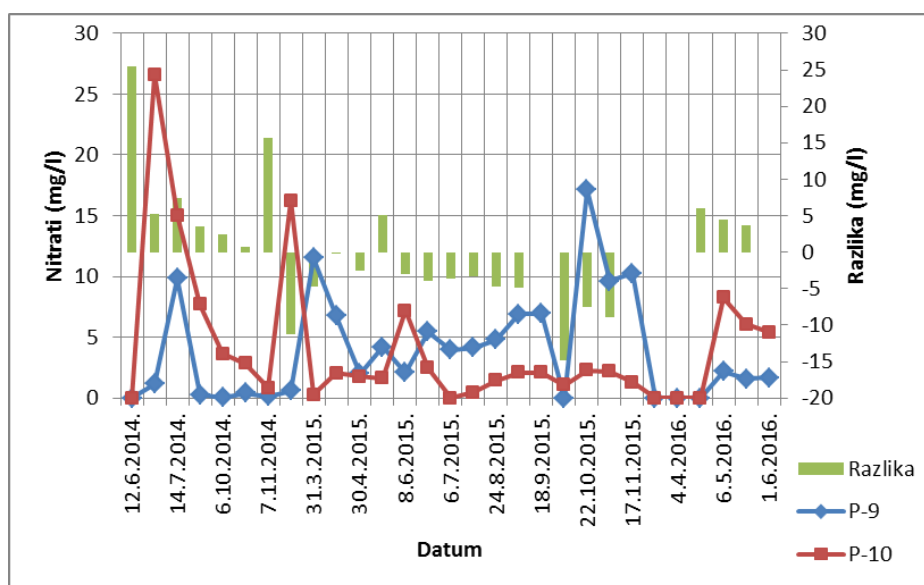
Slika 6.43 Koncentracije nitrata i njihova razlika za piezometre P-1 i P-2



Slika 6.44 Koncentracije nitrata i njihova razlika za piezometre P-3 i P-4



Slika 6.45 Koncentracije nitrata i njihova razlika za piezometre P-5 i P-6



Slika 6.46 Koncentracije nitrata i njihova razlika za piezometre P-9 i P-10

Kako je već rečeno ranije, za svaki piezometar ne postoji isti broj zabilježenih vrijednosti. Tako je u tablici 6.10 prikazan broj uzoraka po pojedinom paru piezometara kao i koliko je puta razlika u koncentracijama na parnim piezometrima bila veća od koncentracije zabilježene na neparno označenom piezometru. Za sve pozitivne razlike određena je i srednja razlika, odnosno, postotak po paru.

Tablica 6.10 Analiza koncentracije nitrata po parovima piezometara

Par piezometara	Broj uzoraka	Frekvencija pojavljivanja $P_{\text{parno}} - P_{\text{neparno}} > 0$	$\frac{\text{Konc}_{\text{parno}} - \text{Konc}_{\text{neparno}}}{\text{Konc}_{\text{neparno}}} * 100$
P-1 i P-2	24	17	54,43 %
P-3 i P-4	28	27	52,35 %
P-5 i P-6	29	27	63,17 %
P-9 i P-10	24	11	80,05 %

Iz tablice 6.10 je vidljivo da je u velikom broju mjerenja, točnije 78,1% slučajeva, koncentracija nitrata na lijevoj obali kanala, uz poljoprivrednu parcelu bila veća nego zabilježena koncentracija nitrata na desnoj obali u isto vrijeme. To se najviše puta dogodilo na piezometrima P-3 i P-4, čak 27 od 28 mjerenja, i na piezometrima P-5 i P-6 (27 od 29 mjerenja). Najmanje puta takva se pozitivna razlika dogodila na zadnjem, najnižvodnijem paru (P-9 i P-10). Na samo 11 od 24 mjerenja je zabilježena koncentracija na piezometru P-10 bila veća od one na P-9. No u tim slučajevima, iako ih je malo, sama razlika u koncentracijama je bila najveća. 80,05% je manja koncentracija na piezometru P-9 nego na P-10. Najmanji srednji postotak smanjenja, 52,35 % zabilježen je na paru P-3 i P-4.

Upravo se to smanjenje uslijed djelovanja vegetacije u kanalu odrazilo na vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda pa se ona povećala sa 0,001 na 0,018 iz čega se vidi povećan učinak procesa biodegradacije, odnosno denitrifikacije. Ovime se dokazalo da melioracijski kanali, odnosno vegetacija u njima, utječu na smanjenje koncentracije nitrata koji dolaze u podzemne vode ispiranjem s poljoprivrednih parcela.

Kako je već pokazano, koncentracije nitrata na parno označenim piezometrima su značajno veće od onih zabilježenih na neparno označenim piezometrima. Stoga su pri analizi korelacije formirana dva niza koncentracija nitrata. Prvi sadrži sve koncentracije zabilježene na piezometrima P-1, P-3, P-5 i P-9, a drugi one zabilježene na piezometrima P-2, P-4, P-6, P-8 i P-10. Tako formirani nizovi uspoređivani su s nizom zabilježenih razina podzemne vode i nizom količina oborina koji je dobiven od DHMZ-a. Cijeli niz oborina se nalazi u prilogu 3.

Osim te usporedbe, analizirana je i korelacija između koncentracija nitrata i oborina s vremenskim odmakom od 2 tjedna i mjesec dana. Isti vremenski odmak primjenjen je i za razine podzemnih voda. U tablici 6.11 dan je rezultat opisanih korelacija za neparne piezometre, dok tablica 6.12 sadrži one parno označene.

Tablica 6.11 Koeficijenti korelacije za neparno označene piezometre

Korelacija bez vremenskog odmaka			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,25038	-0,00572
RPV	0,25038		-0,04822
Oborine	-0,00572	-0,04822	
Korelacija s vremenskim odmakom od 2 tjedna za oborine			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,25038	-0,00435
RPV	0,25038		-0,11035
Oborine	-0,00435	-0,11035	
Korelacija s vremenskim odmakom od 2 tjedna za oborine i razine podzemne vode			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,256708	-0,00435
RPV	0,256708		-0,04822
Oborine	-0,00435	-0,04822	
Korelacija s vremenskim odmakom od mjesec dana za oborine			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,25038	0,031033
RPV	0,25038		-0,18139
Oborine	0,031033	-0,18139	
Korelacija s vremenskim odmakom od mjesec dana za oborine i razine podzemne vode			
	Nitrati	RPV	Oborine

Nitrati		0,24329	0,031033
RPV	0,24329		-0,04822
Oborine	0,031033	-0,04822	

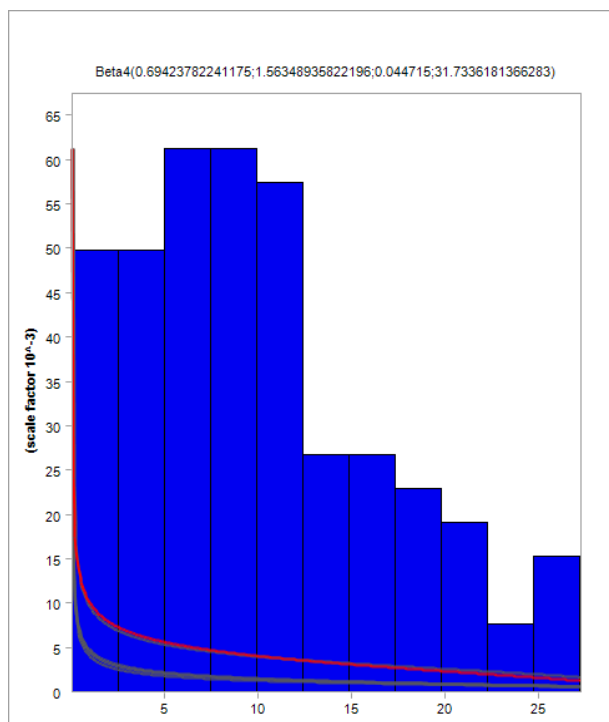
Tablica 6.12 Koeficijenti korelacije za parno označene piezometre

Korelacija bez vremenskog odmak			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,408813707	-0,017632979
RPV	0,408814		-0,045206578
Oborine	-0,01763	-0,04520658	
Korelacija s vremenskim odmakom od 2 tjedna za oborine			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,408814	-0,10552
RPV	0,408814		-0,10567
Oborine	-0,10552	-0,10567	
Korelacija s vremenskim odmakom od 2 tjedna za oborine i razine podzemne vode			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,42343	-0,10552
RPV	0,42343		-0,04521
Oborine	-0,10552	-0,04521	
Korelacija s vremenskim odmakom od mjesec dana za oborine			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,408814	0,005887
RPV	0,408814		
Oborine	0,005887	0,005887	
Korelacija s vremenskim odmakom od mjesec dana za oborine i razine podzemne vode			

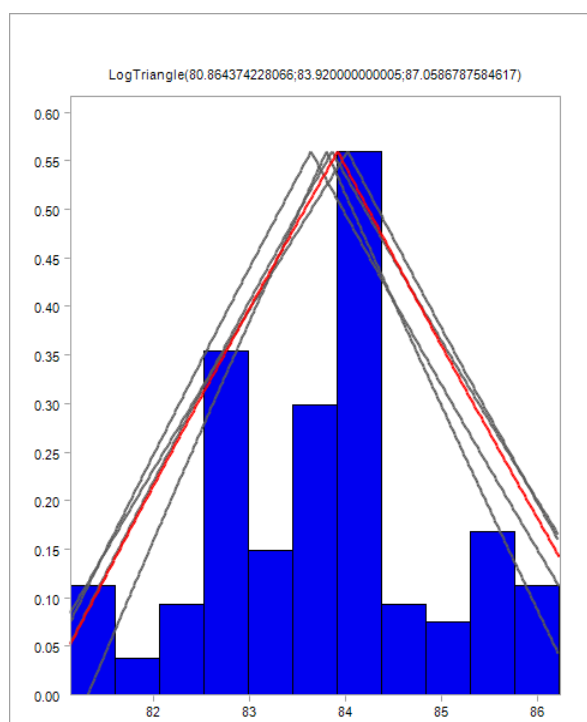
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,434718	0,005887
RPV	0,434718		-0,04521
Oborine	0,005887	-0,04521	

Zbog složenosti procesa, koeficijenti korelacije za sve analizirane parametre i slučajeve su dosta niski. Kod usporedbe podzemnih voda i oborina čak su zanemarivi. Najveća korelacija je postignuta kod koncentracije nitrata i podzemnih voda za vremenski odmak od mjesec dana (0,434) kod parnih piezometara. Slične vrijednosti koeficijenta korelacije (0,408 i 0,423) su postignute i u preostala dva slučaja kod usporedbe koncentracije nitrata i podzemnih voda također kod parnih piezometara. Kod neparnih piezometara je koeficijent korelacije također za ta dva parametra najveći iako je osjetno manji nego kod parnih, a varira od 0,243 do 0,256, ovisno o vremenskom odmaku.

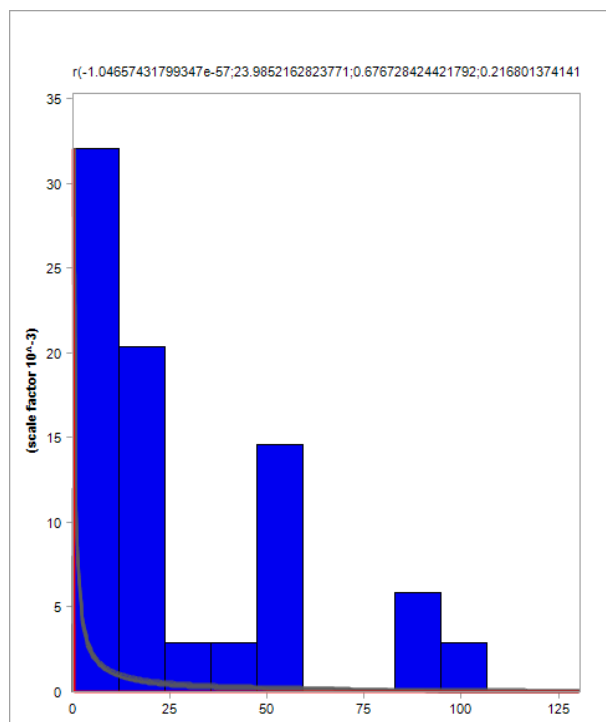
Kako provedena analiza nije pokazala značajnu korelaciju, pristupilo se usporedbi distribucija navedenih nizova. Od svakog niza podataka formiran je histogram učestalosti po razredima. Kod nitrata su to razredi od 5 mg/l (0-5, 5-10, 10-15, 15-20, 20-25, 25-30) kao što to prikazuje slika 6.47, kod razina podzemne vode (RPV) je 0,5 m.n.m. (slika 6.48), a kod oborina razred iznosi 12,5 mm (slika 6.49). Na histograme koji prikazuju učestalost pojavljivanja određenog razreda, pridodane su distribucije koja najbolje odgovaraju prema kriterijima opisanim u poglavlju 5.10. Tako definirane distribucije su međusobno uspoređivane preko kopula pri čemu su se kod odabira vrste kopula opet uzimali u obzir isti kriteriji kao i kod distribucija. U nastavku su prikazani histogrami učestalosti s dodjeljenim distribucijama za koncentracije nitrata na neparno označenim piezometrima (slika 6.47), razine podzemne vode na neparno označenim piezometrima (slika 6.48) te oborine (slika 6.49). Dodjeljene distribucije su prikazane na svakoj slici kao skup linija, a ne kao jedna kako je to uobičajeno zato što se uzeo u obzir i faktor neizvjesnosti pa su prikazani svi mogući izgledi distribucije, a ne samo onaj najvjerojatniji obzirom na ulazne podatke.



Slika 6.47 Histogram s naznačenom Beta4 distribucijom za niz koncentracija nitrata zabilježen na neparnim piezometrima



Slika 6.48 Histogram s naznačenom LogTriangle distribucijom za niz razina podzemnih voda zabilježen na neparnim piezometrima



Slika 6.49 Histogram s naznačenom Burr distribucijom za niz oborina

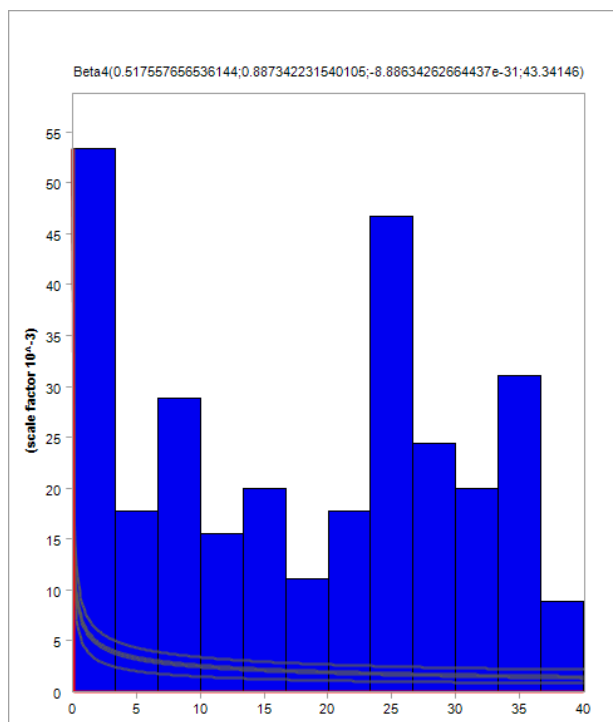
Kako je Normalna kopula prema sva tri kriterija najbolje zadovoljila, prikazani su rezultati dobiveni prema njoj. Obzirom da se prilikom analize može uzeti u obzir i utjecaj neizvjesnosti pa rezultat nije jedan broj, nego interval vrijednosti. U tablici 6.13 su prikazani korelacijski koeficijenti dobiveni bez utjecaja neizvjesnosti, a u zagradi pokraj je naznačen interval vrijednosti koeficijenta korelacije koji je ostvaren uz ujecaj faktora neizvjesnosti.

Tablica 6.13 Koeficijenti korelacije za neparno označene piezometre dobiveni Normalnom kopulom

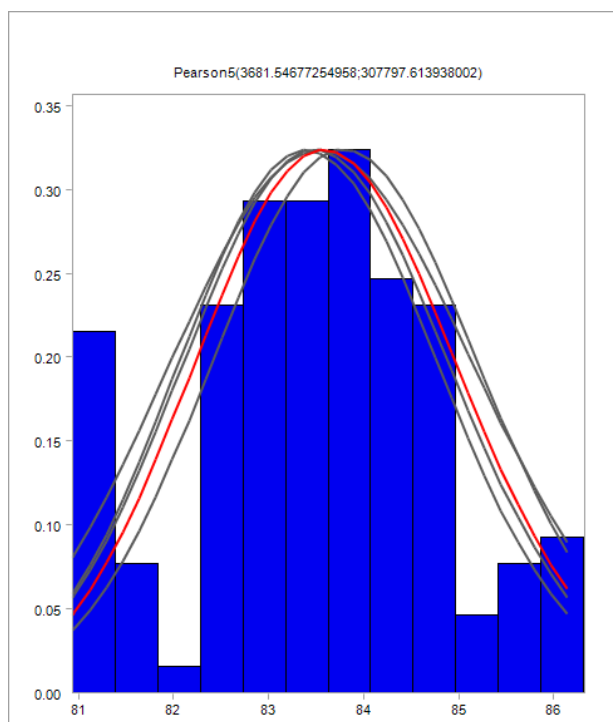
Korelacija bez vremenskog odmaka			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,1940 (0,0016-0,4360)	0,0081 (-0,0097-0,1736)
RPV	0,1940 (0,0016-0,4360)		-0,0482 (-0,1166-0,1234)
Oborine	0,0081 (-0,0097-0,1736)	-0,0482 (-0,1166-0,1234)	
Korelacija s vremenskim odmakom od 2 tjedna za oborine			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,2107 (0,0206-0,3881)	0,0128 (-0,1249-0,1202)

RPV	0,2107 (0,0206-0,3881)		-0,1103 (-0,2404-0,0493)
Oborine	0,0128 (-0,1249-0,1202)	-0,1103 (-0,2404-0,0493)	
Korelacija s vremenskim odmakom od 2 tjedna za oborine i razine podzemne vode			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,2324 (0,0114-0,4468)	0,0128 (-0,1978-0,1979)
RPV	0,2324 (0,0114-0,4468)		-0,0553 (-0,1904-0,0645)
Oborine	0,0128 (-0,1978-0,1979)	-0,0553 (-0,1904-0,0645)	
Korelacija s vremenskim odmakom od mjesec dana za oborine			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,2520 (0,070-0,4829)	0,0107 (-0,2081-0,0681)
RPV	0,2520 (0,070-0,4829)		-0,0573 (-0,2081-0,0681)
Oborine	0,0107 (-0,2081-0,0681)	-0,0573 (-0,2081-0,0681)	
Korelacija s vremenskim odmakom od mjesec dana za oborine i razine podzemne vode			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,2520 (0,070-0,4828)	0,0107 (-0,2081-0,0681)
RPV	0,2520 (0,070-0,4828)		-0,0573 (-0,1333-0,2350)
Oborine	0,0107 (-0,2081-0,0681)	-0,0573 (-0,1333-0,2350)	

U nastavku su prikazani histrogrami učestalosti i distribucije dodjeljene nizovima koncentracija (slika 6.50) i razina podzemne vode na parno označenim piezometrima (6.51). Kako je niz oborina isti kao i kod neparno označenih piezometara, distribucija nije ponovno prikazana jer je i ona ostala ista (Burr distribucija, slika 6.49).



Slika 6.50 Histogram s naznačenom Beta4 distribucijom za niz koncentracija nitrata zabilježen na parnim piezometrima



Slika 6.51 Histogram s naznačenom Pearson5 distribucijom za niz razina podzemnih voda zabilježen na parnim piezometrima

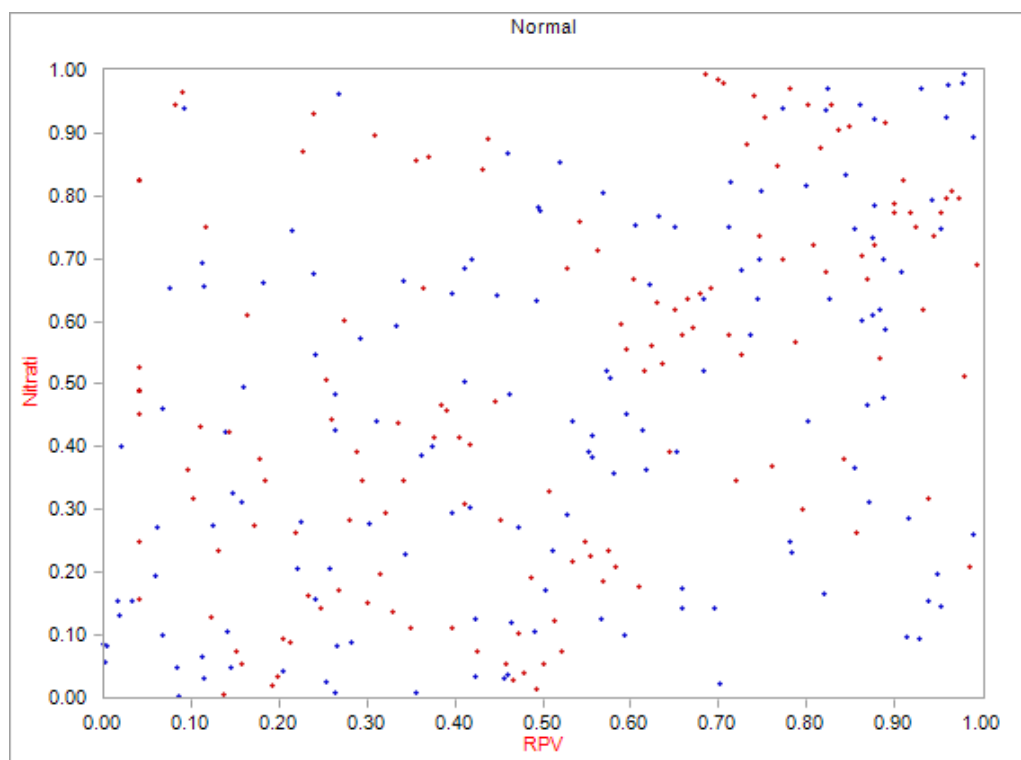
I ovdje je Normalna kopula pokazala najbolje rezultate pa je odabrana kao mjerodavna za rezultate korelacije.

Tablica 6.14 Koeficijenti korelacije za parno označene piezometre dobiveni Normalnom kopulom

Korelacija bez vremenskog odmaka			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,3629 (0,1936-0,5024)	0,0009 (-0,1151-0,1014)
RPV	0,3629 (0,1936-0,5024)		-0,0452 (-0,2052-0,0552)
Oborine	0,0009 (-0,1151-0,1014)	-0,0452 (-0,2052-0,0552)	
Korelacija s vremenskim odmakom od 2 tjedna za oborine			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,3906 (0,2159-0,5489)	-0,1126 (-0,2719-0,1067)
RPV	0,3906 (0,2159-0,5489)		-0,1056 (-0,2271-0,035)
Oborine	-0,1126 (-0,272-0,1067)	-0,1056 (-0,2271-0,035)	
Korelacija s vremenskim odmakom od 2 tjedna za oborine i razine podzemne vode			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,3937 (0,2850-0,5552)	-0,1126 (-0,2389-0,049)
RPV	0,3937 (0,2850-0,5552)		-0,0497 (-0,2300-0,1024)
Oborine	-0,1126 (-0,2389-0,049)	-0,0497 (-0,2300-0,1024)	
Korelacija s vremenskim odmakom od mjesec dana za oborine			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,4166 (0,2731-0,5344)	-0,011 (-0,1451-0,041)
NPV	0,4166 (0,2731-0,5344)		-0,1937 (-0,359-(-0,0978))
Oborine	-0,011 (-0,1451-0,041)	-0,1937 (-0,359-(-0,0978))	
Korelacija s vremenskim odmakom od mjesec dana za oborine i razine podzemne vode			
	Nitrati	RPV	Oborine
Nitrati		0,4196 (0,2363-0,5532)	-0,0113 (-0,1351-0,1638)

RPV	0,4196 (0,2363-0,5532)		-0.0508 (-0,1075-0,1284)
Oborine	-0,011 (-0,1351-0,1638)	-0.0508 (-0,1075-0,1284)	

Analizom korelacije marginalnih distribucija preko Normalne kopule, potvrđeni su rezultati dobiveni korelacijom nizova podataka. Razlika je vrlo mala pa je i ovdje najveća korelacija postignuta između nitrata i razina podzemne vode gdje se koeficijent korelacije kreće od 0,3629 koji je dobiven kod usporedbe bez vremenskog odmaka do 0,4196 za vremenski odmak od mjesec dana. U nastavku je dan izgled kopulom dobivenih vrijednosti za najbolje ostvarenu korelaciju.

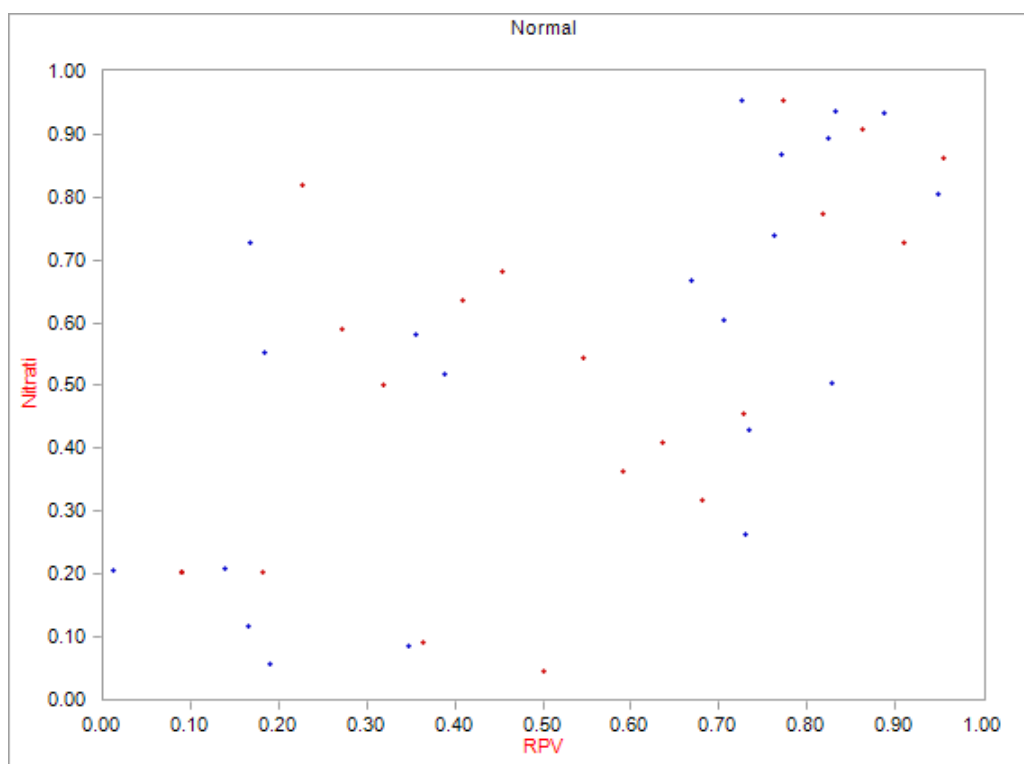


Slika 6.52 Vrijednosti dobivene kopulom (plavo označeno) i ulazni podatci (crveno označeno)

Unatoč tome što je prikazana kopula za najbolje ostvarenu korelaciju, vidljivo je rasipanje vrijednosti na slici 6.52 jer je koeficijent korelacije ipak mali (0,4196). Veća koncentracija i ulaznih podataka i onih dobivenih preko kopule je smještena pa dijagonalni, ali je raspršenost podataka zamjetna.

Kako su sve provedene usporedbe pokazale veću povezanost između koncentracije nitrata i razine podzemnih voda, provela se dodatna analiza prema kriteriju maksimalnih i minimalnih

razina podzemnih voda za oba niza piezometara. Jedino je značajnu korelaciju pokazala usporedba maksimalnih zabilježenih razina podzemnih voda (gornji kvartil) i koncentracije nitrata na neparno označenim piezometrima gdje koeficijent korelacije iznosi 0,706. Ako se u obzir uzme utjecaj neizvjesnosti, koeficijent se kreće u intervalu od 0,38 do 0,87. Prilikom analize korelacije, nizu maksimalnih razina podzemnih voda, kao i njima pripadajućim koncentracijama nitrata najbolje je odgovarala JohnsonB distribucija, a oborinama Beta4 distribucija dok je prilikom korelacije korištena Normalna kopula. Izgled ulaznih podataka i onih dobivenim kopulom je prikazan na slici 6.53.



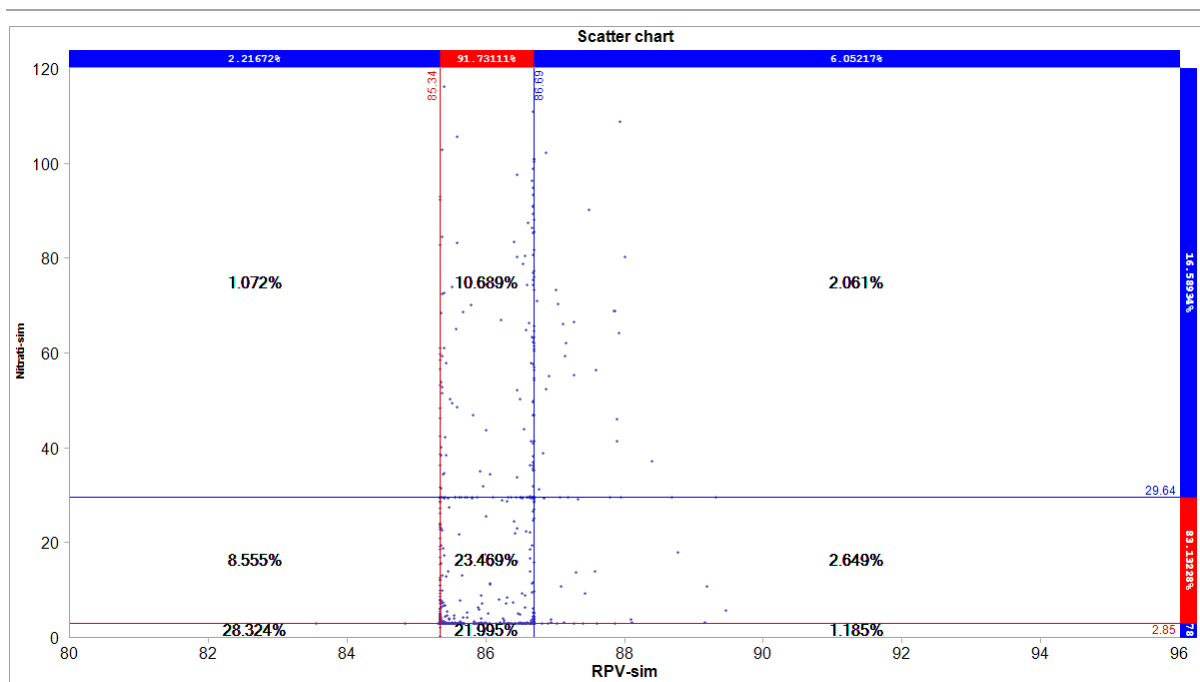
Slika 6.53 Vrijednosti dobivene kopulom (plavo označeno) i ulazni podatci (crveno označeno)

Na slici 6.45 je uočljivo dijagonalno grupiranje vrijednosti uz manje rasipanje što je rezultat većeg koeficijenta korelacije (0,706).

Svim analiziranim nizovima najbolje su odgovarale kontinuirane distribucije omeđene s lijeve i desne strane (engl. *both bounded*), samo je nizu maksimalnih razina podzemne vode na parnim piezometrima odgovarala Pearson5 distribucija koja je omeđena s lijeve strane (engl. *left bounded*).

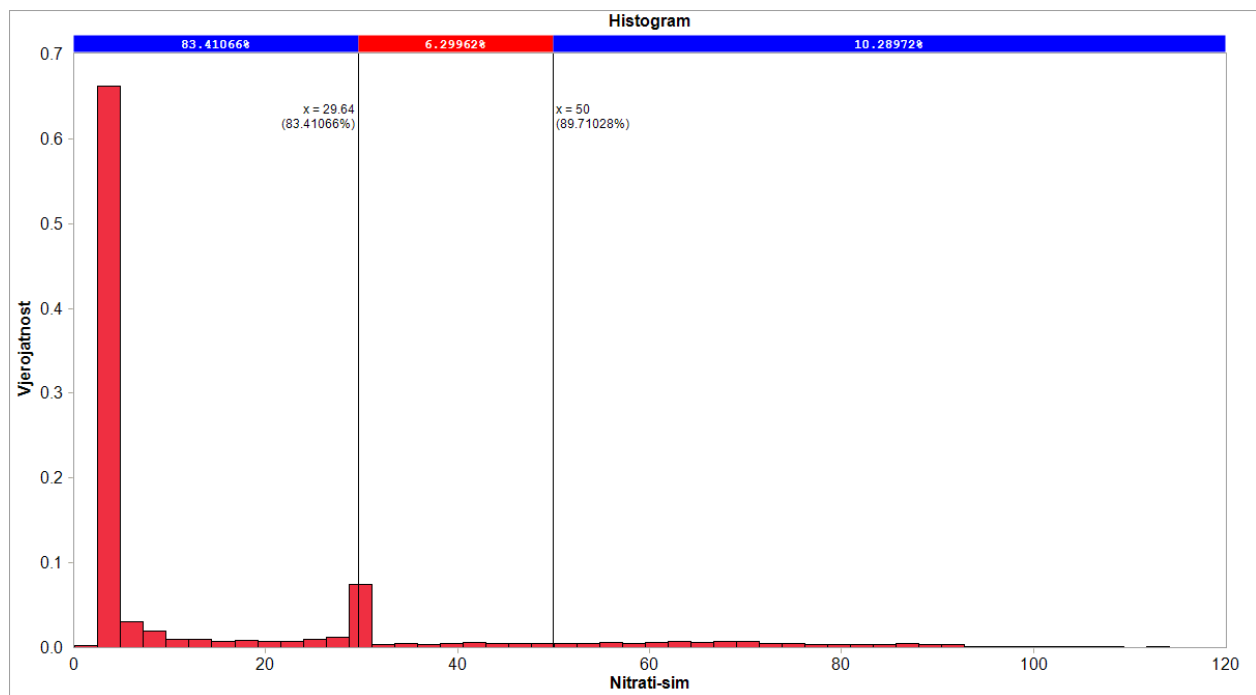
Ni u jednom od promatranih slučajeva nikakva korelacija nije postignuta između zabilježenih razina podzemne vode i oborina, a niti između oborina i koncentracije nitrata. Do sada provedena istraživanja o utjecaju oborina na nitrata (Filipović, 2012; Hooda i et al., 2000) tvrde da porastom količine oborina, raste i koncentracija nitrata u podzemnoj vodi i da se taj odnos mijenja pri pojavi ekstremnih oborina uslijed kojih se koncentracija nitrata smanjuje. To se događa zbog naglog povišenja razina podzemne vode pri čemu dolazi do razrjeđenja. Rezultati ovog istraživanja nisu potvrdili postojanje korelacije između oborina i koncentracije nitrata. Dodatnom analizom je utvrđena jača korelacija (0,706) između distribucije maksimalnih razina podzemne vode i distribucije njima pripadajućih koncentracija nitrata na desnoj obali kanala, odnosno na neparno označenim piezometrima. Odnosno, što je razina podzemne vode bliža površini terena, koncentracija nitrata će biti veća. Time je potvrđena činjenica da koncentracija nitrata opada porastom dubine podzemne vode (Rutkoviene et al., 2005).

Koristeći Normalnu kopulu, generirano je 10 000 nasumičnih parova razine podzemnih voda i koncentracija nitrata kako je prikazano na slici 6.54. Na y osi su simulirane vrijednosti nitrata, a na x razina podzemne vode. Horizontalne linije predstavljaju najveću i najmanju zabilježenu koncentraciju nitrata iz analiziranog niza, a iznose 29,64 i 2,85 mg/l. Vertikalne linije predstavljaju najveće i najmanje zabilježene razine podzemnih voda (86,69 i 85,34 m.n.m.). Vjerojatnost istovremenog pojavljivanja (koincidencije) koncentracije nitrata većih od 29,64 mg/l uz visoke razine podzemnih voda (86,69 m.n.m. i veće) iznosi 2,413%. Vjerojatnost istovremenog pojavljivanja koncentracija nitrata većih od 2,85 mg/l i razina vode iznad 85,34 m.n.m. iznosi 49,01%.



Slika 6.54 Vjerojatnosti koincidencije koncentracije nitrata i razina podzemne vode

Na slici 6.55 prikazan je histogram vrijednosti koncentracije nitrata koje su dobivene korelacijom s razinama podzemne vode i oborinama. Lijeva linija je postavljena na iznos najveće zabilježene koncentracije kod neparno označenih piezometara (29,64 mg/l), a desna na maksimalno dopuštenu koncentraciju nitrata (50 mg/l). Na slici se vidi da vjerojatnost pojavljivanja maksimalno zabilježene koncentracije, i većih od nje, iznosi 16,58%, dok je vjerojatnost pojavljivanja koncentracije od 50 mg/l, što je granična vrijednost prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN56/2013), ali i prema Nitratnoj direktivi (91/676/EEZ), i veće 10,29%.



Slika 6.55 Histogram vrijednosti koncentracije nitrata

7. Zaključci

U radu je rađeno trodimenzionalno numeričko modeliranje toka podzemne vode i pronosa nitrata. Obzirom na dobro poklapanje postignuto kalibracijom, predloženi modeli dobro odgovaraju strujanju podzemne vode i pronosu nitrata u analiziranim hidropedološkim i hidregeološkim uvjetima automorfni i hidromorfni tala. Kod numeričkih modela postoji nekoliko metoda proračuna, ali se pokazalo da prilikom modeliranja takvih složenih sustava koji pokrivaju velika heterogena područja i veliki broj ulaznih podataka, najbolje odgovara Newtonova metoda radi konvergiranja samog modela prilikom simulacije. U slučaju modeliranja manjeg područja za koje rubni uvjeti nisu dobro utvrđeni, kao što je to ovdje bio slučaj s dijelom sliva na kojemu se se provodila ispitivanja, moguća je primjena opcije teleskopske dorade mreže čime se uvjeti definirani na većem području kao što je sliv preslikavaju i prilagođavaju manjem području. Na ovaj se način ne gubi na točnosti, a dobivaju se realni rezultati.

Na sam tok podzemne vode najveći utjecaj ima infiltracija, odnosno količina oborina kojom se prihranjuje vodonosnik čime je dijelom potvrđena hipoteza da oborine imaju najveći utjecaj na podzemne vode i pronos nitrata. Procesom kalibracije definirana je vrijednost infiltracije, a iznosi 17% ukupnih oborina za analiziranu vrstu tla i pokrov. Vrlo mali utjecaj na strujanje i količinu podzemne vode imaju evapotranspiracija te provodljivost dna kanala. Utjecaj i ekstremnih hidroloških pojava kao što su suše i poplave na tok podzemnih voda također može biti analiziran primjenom nestacionarnih modela strujanja.

Pronos nitrata u numeričkim modelima može biti opisan procesima advekcije, disperzije, sorpcije i biodegradacije. Dok se advekcijom i disperzijom širi onečišćenje, sorpcija i biodegradacija utječu na smanjenje koncentracije u prostoru i vremenu. Obzirom na dobro poklapanje postignuto kalibracijom, na pronos nitrata kod automorfni i hidromorfni tala utječu sva četiri navedena procesa. Biodegradacija je posebno važna zato što reflektira proces denitrifikacije u saturiranim vodonosnicima. Najvažniji parametar kojim se opisuje djelovanje biodegradacije je konstanta brzine reakcije prvog reda. Njom se direktno utječe na smanjenje koncentracije nitrata. Vrijednost konstante za uvjete na slivnom području iznosi 0,001, dok ta vrijednost za uvjete u melioracijskim kanalima iznosi 0,018. Ova je vrijednost utvrđena kalibracijom modela koji obuhvaća područje na kojem su vršena dvogodišnja terenska mjerenja. Obzirom na veću vrijednost konstante za uvjete u kanalima, jasno je da kanali i vegetacija u njima utječu na smanjenje koncentracije nitrata u podzemnim vodama.

Parametarskom analizom, koja je rađena na modelu koji obuhvaća slivno područje rijeke Vuke, utvrđeno je da najveći utjecaj na pronos i koncentraciju nitrata imaju početne vrijednosti koncentracije koje se nalaze u podzemnoj vodi. Čak imaju značajno veći utjecaj od koncentracija koje se tek procjeđuju uslijed poljoprivrednih ili drugih aktivnosti koje rezultiraju unosom nitrata u tlo i podzemne vode. Osim početnih koncentracija, utjecaj na konačan rezultat imaju i poroznost vodonosnika te naravno konstanta brzine reakcije prvog reda koja reflektira utjecaj denitrifikacije.

Dvogodišnja terenska opažanja koja su obuhvatila mjerenja koncentracije nitrata i razine podzemne vode u plitkim piezometrima postavljenim na obale kanala Pumpa Orlovnjak, pokazala su da se najveće koncentracije nitrata u podzemnim vodama pojavljuju u razdoblju od travnja do lipnja. Analizom i uspoređivanjem uzoraka vode iz parova piezometara koji su postavljeni u istim ravninama na obalama melioracijskog kanala, opažene su značajno manje koncentracije nitrata na onim piezometrima koji nisu uz poljoprivrednu parcelu, a udaljeni su samo nekoliko metara od onih koji jesu, čime se potvrđuje da prisustvo melioracijskih kanala, a posebice vegetacije u njima, utječe na smanjenje koncentracije nitrata u podzemnim vodama što je i dokazano kvantificiranjem konstante brzine reakcije prvog reda za promatrane uvjete vegetacije i tla. Kako najveća zabilježena koncentracija nitrata iznosi 43,34 mg/l što je manje od 50 mg/l koliko iznosi maksimalna dopuštena koncentracija propisana Pravilnikom o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN56/2013), ali i Nitratnoj direktivi (91/676/EEZ), potvrđena je hipoteza o pojavnosti maksimalnih koncentracija nitrata u podzemnim vodama oko melioracijskog kanala.

Daljnja analiza rezultata terenskih mjerenja je pokazala da opažene koncentracije nitrata nemaju nikakvu korelaciju s količinom oborina, dok s razinama podzemne imaju vrlo mali koeficijent korelacije. Kako nema korelacije između oborina i zabilježenih koncentracija nitrata, opovrgava se dio hipoteze o utjecaju oborina na podzemne vode i pronos nitrata. Najveća ja korelacija postignuta između maksimalnih razina podzemne vode i koncentracije nitrata na desnoj obali kanala čime je potvrđeno da koncentracija nitrata opada porastom dubine vode. Izračunata je i vjerojatnost pojave maksimalno dopuštene koncentracije nitrata od 50 mg/l i veće u podzemnim vodama u blizini melioracijskog kanala te ona iznosi 10,29%. Ovima je pokazano da primjenom Načela dobre poljoprivredne prakse, onečišćenje podzemnih voda nitratima čak i u neposrednoj blizini poljoprivrednih parcela je malog intenziteta.

Kako je pokazano da kanali i vegetacija u njima imaju značajnu ulogu u pronosu nitrata u podzemnim vodama, u idućoj bi fazi trebalo kvantitativno obuhvatiti to djelovanje obzirom na vrstu, gustoću i stupanj razvoja vegetacije, a to bi omogućila primjena satelitskih snimaka odgovarajuće rezolucije. Osim toga, na taj bi se način mogao odrediti i utjecaj održavanja melioracijskih kanala na koncentraciju nitrata u okolnim podzemnim vodama i dati preporuka u kojem razdoblju vršiti održavanje, odnosno košnju kanala.

Obzirom da su terenska mjerenja obuhvaćena ovim radom vršena dvije godine na jednom melioracijskom kanalu, svakako bi trebalo nastaviti započeta mjerenja kako bi se dobio što duži niz mjerenih parametara u svrhu što detaljnije i točnije analize. Nedostatak dužih nizova podataka predstavlja ključan problem za primjenu bilo kakve statističke analize, a posebno je izražen u području onečišćenja podzemnih voda. Osim toga, mjerenja bi trebalo proširiti i na ostale kanale kako bi se proveo postupak verifikacije dobivene vrijednosti konstante brzine reakcije prvog reda.

8. Prilozi

Prilog 1. Zabilježene koncentracije nitrata po piezometrima tijekom dvogodišnjeg opažanja

Datum	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-8	P-9	P-10
12.6.2014.	4,24	0,21	4,98	21,60	7,11	5,78	3,72		
1.7.2014.	4,74	0,19	15,27	36,14	13,21	35,98	4,47	1,18	26,63
14.7.2014.	5,16	3,46	9,10	13,68	20,14	9,44	9,72	9,83	15,01
19.9.2014.	3,63	2,74	18,24	30,63	15,89	29,15	9,03	0,26	7,68
6.10.2014.	4,78	9,28	23,39	43,34	10,67	34,44	15,91	0,04	3,63
20.10.2014.	4,07	9,59	20,44	30,83	13,45	26,98	17,63	0,43	2,82
7.11.2014.	2,85	7,72	1,98	0,42	0,49	1,53	0,41	0,11	0,85
21.11.2014.	6,05	13,99	17,12	27,74	13,70	26,27	17,22	0,62	16,26
31.3.2015.	21,28	25,59	8,24	34,96	3,11	23,66	14,92	11,53	0,25
16.4.2015.	26,34	25,92	7,94	37,56	7,94	25,04	10,41	6,76	2,04
30.4.2015.	29,64	26,11	8,31	34,72	4,44	24,73	10,46	2,02	1,76
19.5.2015.	29,35	27,48	11,54	34,72	7,23	24,54	8,88	4,19	1,62
8.6.2015.	21,38	28,85	19,17	37,72	5,35	25,71	8,62	2,08	7,19
23.6.2015.	17,90	28,33	25,76	35,53	12,64	24,93	7,88	5,45	2,45
6.7.2015.	14,68	27,07	26,08	28,78	12,90	24,16	8,37	3,95	0,00
22.7.2015.	13,24	28,62	26,75	39,92	16,02	24,49	11,42	4,16	0,48
24.8.2015.	10,36	22,37	23,51	32,11	4,08	23,27	13,10	4,81	1,45
4.9.2015.	8,46	20,12	21,73	36,06	9,66	23,37	15,54	6,90	2,11
18.9.2015.	-	-	19,59	29,92	9,41	22,65	16,19	6,97	2,07
2.10.2015.	-	-	18,23	32,76	11,10	23,89	15,74	-	1,07
22.10.2015.	-	-	17,95	28,55	11,83	21,97	16,78	17,11	2,30
3.11.2015.	-	-	16,11	-	9,22	21,11	17,12	9,62	2,16
17.11.2015.	-	-	17,19	40,02	11,36	22,18	19,68	10,25	1,31
21.3.2016.	8,87	30,48	8,91	37,76	6,61	24,39	1,18	-	-
4.4.2016.	9,77	31,24	10,42	35,46	6,63	23,40	0,41	-	-
21.4.2016.	10,72	34,47	11,70	36,11	6,63	23,63	6,15	-	-
6.5.2016.	10,91	32,57	11,00	34,29	6,42	24,62	11,68	2,16	8,23
19.5.2016.	10,73	31,99	9,31	33,97	5,90	24,37	13,07	1,60	6,08
1.6.2016.	9,98	30,66	8,54	34,22	6,47	24,45	12,64	1,68	5,42

Prilog 2. Zabilježene razine podzemne vode (m.n.m.) po piezometrima tijekom dvogodišnjeg opažanja

Datum	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-8	P-9	P-10
12.6.2014.	86,42	86,495	84,31	84,54	83,89	84,01	83,64	83,48	83,4
1.7.2014.	86,01	86,21	84,2	84,56	83,84	84,03	83,39	83,23	83,1
14.7.2014.	85,86	86,1	84,21	84,69	83,81	84,08	83,21	82,97	82,84
19.9.2014.	85,1	85,25	84,1	84,39	83,74	83,95	81,66	82,52	82,4
6.10.2014.	84,94	84,96	83,93	84,16	83,69	83,85	81,59	82,41	82,3
20.10.2014.	85	85,08	83,9	84,12	83,79	83,91	81,76	82,55	82,46
7.11.2014.	85,42	85,62	84,31	84,52	83,92	84,02	83,05	82,85	82,71
21.11.2014.	85,36	85,56	84,3	84,46	83,86	83,96	83,08	82,72	82,59
31.3.2015.	86,69	86,76	84,49	84,67	84,09	84,09	83,45	83,23	83,11
16.4.2015.	86,66	86,71	84,45	84,6	84,03	84,07	83,43	83,32	83,1
30.4.2015.	86,6	86,64	84,37	84,58	83,96	84,055	83,42	83,27	83,18
19.5.2015.	86,29	86,43	84,25	84,56	83,78	84,03	83,1	82,85	82,82
8.6.2015.	86,4	86,58	84,28	84,64	83,92	84,08	83,3	83,13	83,1
23.6.2015.	85,83	86	84,19	84,52	83,73	83,98	82,63	82,81	82,78
6.7.2015.	85,45	85,43	83,92	84,17	83,58	83,78	82,03	82,51	82,455
22.7.2015.	84,96	84,94	83,49	83,7	83,11	83,19	81,66	81,94	81,78
24.8.2015.	84,42	84,36	83,03	83,18	82,7	82,71	81,31	81,44	81,22
4.9.2015.	84,21	84,15	82,95	83,05	82,61	82,65	81,22	81,34	81,12
18.9.2015.	84,16	83,81	82,85	82,95	82,51	82,58	81,14	81,22	81,03
2.10.2015.	84,16	83,56	82,69	82,78	82,45	82,53	81,05	81,14	80,94
22.10.2015.	84,16	83,56	83,07	83,12	82,64	82,76	81,02	81,57	81,33
3.11.2015.	84,16	83,56	82,68	82,76	82,64	82,68	81,22	81,61	81,36
17.11.2015.	84,16	83,56	82,55	82,65	82,63	82,69	81,31	81,52	81,31
21.3.2016.	86,04	86,21	84,39	84,6	84,02	84,05	83,26	85,42	84,67
4.4.2016.	86,16	86,21	84,42	84,56	83,99	84	83,27	85,42	84,67
21.4.2016.	85,87	85,9	84,32	84,46	83,93	83,92	83,19	85,42	84,67
6.5.2016.	85,76	85,78	84,32	84,39	83,89	83,96	83,21	82,95	82,87
19.5.2016.	85,62	85,66	84,26	84,34	83,89	83,93	83,2	82,89	82,84
1.6.2016.	85,34	85,37	84,01	84,09	83,74	83,83	82,98	82,62	82,52

Prilog 3. Količina oborina tijekom dvogodišnjeg opažanja na zabilježena na području Osijeka

Datum	Oborine (mm)
12.6.2014.	3,6
1.7.2014.	89,8
14.7.2014.	49,5
19.9.2014.	56,6
6.10.2014.	13,2
20.10.2014.	48
7.11.2014.	39,2
21.11.2014.	8,1
31.3.2015	13,5
16.4.2015	5,8
30.4.2015	7,1
19.5.2015	20,8
8.6.2015	92,9
23.6.2015	5,4
6.7.2015	11,4
22.7.2015	11,7
24.8.2015	101,3
4.9.2015	8,5
18.9.2015	17,1
2.10.2015	20
22.10.2015	142,1
3.11.2015	0
17.11.2015	0
21.3.2016	48,5
4.4.2016	19,7
21.4.2016	14,6
6.5.2016	59,1
19.5.2016	23,7
1.6.2016	5,5

9. Literatura

Almasri, M.N., (2007), Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework, *Environmental Impact Assessment Review*, 27, pp. 220–242. doi: 10.1016/j.eiar.2006.11.002.

Almasri, M.N. & Kaluarachchi, J.J., (2007), Modeling nitrate contamination of groundwater in agricultural watersheds, *Journal of Hydrology*, 343, pp. 211-229.

Andreson, M.P. & Woessner, W.W., (1992), *Applied Groundwater Modeling: Simulation of Flow and Advective Transport*, Academic Press, Inc., San Diego, California.

Baćani, A., (1997), Značajke hidrauličkih granica vodonosnih slojeva na vododjelnici Savskog i Dravskog porječja u istočnoj Slavoniji, disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu.

Baćani, A., (2006), *Hidrogeologija I*, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-naftno-geološki fakultet, Zagreb.

Bailey, K.M., (2006), Effects of Ground-Water Flow on Soil Chemistry, Nutrient Availability and Plant Species Distributions in Four New York State Fens, PhD Thesis, Cornell University, New York.

Banta, E.R. (2000), Modflow-2000, The U.S. Geological Survey Modular Ground-Water Model—Documentation Of Packages For Simulating Evapotranspiration With A Segmented Function (Ets1) And Drains With Return Flow (Drt1), U.S. Geological Survey Open-File Report 00–466.

Bara, M.K., Velísková, Dulovičová R., Schügerl, R., (2014), Influence of surface water level fluctuation and riverbed sediment deposits on groundwater regime, *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 62, 3, pp. 177-185. doi: 10.2478/johh-2014-0030.

Barth, G., (2006), Adjusting Canal Conductance to Represent Drought Effect in a Regional Groundwater simulation, Poeter, Hill & Zheng eds. *Conference Proceedings MODFLOW and More*.

Bastviken, S., (2006), Nitrogen removal in treatment wetlands-Factors influencing spatial and temporal variations, PhD Thesis, Linköping University, Linköping, Sweden.

Bear J. & Cheng, A.H.-D., (2010), *Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport*, Springer Dordrecht Heidelberg London New York, DOI 10.1007/978-1-4020-6682-5.

Belić, S., Belić A. & Rajković M., (2007), Uticaj biljaka na očuvanje kvaliteta vode u kanalima za odvodnjavanje, *Letopis naučnih radova*, [Online], No. 1, pp. 90-97.

Bensa, A. & Miloš, B., (2011/12), Pedologija-fizikalna svojstva tla, autorizirana predavanja, Međusveučilišni studij -mediteranska poljoprivreda, Split, URL:

http://www.medp.unist.hr/moduli/pedologija/predavanja/Fizikalna_svojstva_tla.pdf

(posjećeno 9.6.2016.)

Bordas, J.M., (2005), Modeling groundwater flow and contaminant transport in fractured aquifers, PhD Thesis, Air Force Institute of Technology, Ohio.

Borin, M., Passoni, M., Thiene, M., Tempesta, T., (2010), Multiple functions of buffer strips in farming areas, *European Journal and Agronomy*, 32, pp. 103-111.

Borin, M., Vianello, M., Morari, F., Zanin, G., (2005), Effectiveness of buffer strips in removing pollutants in runoff from a cultivated field in North-East Italy, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 105, pp. 101-114.

Burt, T.P., Howden, N.J.K., Worrall, F., Whelan, M.J., (2008), Importance of long-term monitoring for detecting environmental change: lessons from a lowland river in south east England, *Biogeosciences*, 5, pp. 1529-1535.

Burton, M.A., (2007), Application of a nitrate fate and transport model to the Abbotsford-Aumas aquifer, Whatcom county, Washington, PhD Thesis, Faculty of Western Washington University, Washington.

Chapelle, F.H, Campbell, B.G., Widdowson, M.A., Landon, M.K., (2013), *Modeling the Long-Term Fate of Agricultural Nitrate in Groundwater in the San Joaquin Valley, California*, ed. Paul M. Bradley, Ch. 6, doi: 10.5772/53652.

Chu, W., Strecker, E.W., Lettenmaier, D.P., (1987), An Evaluation of Data Requirements for Groundwater Contaminant Transport Modeling, *Water Resource Research*, 23 (3), pp. 408-424.

Dadić, T. & Tadić, L., (2013), Hydraulic aspect of the vegetation growth in the canals, Šoltész, A, Baroková, D., Orfánus, M. & Holubec M. eds. *Thirteenth International Symposium on Water Management and Hydraulic Engineering*, Bratislava, September 9-12, Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Civil Engineering, Bratislava, pp. 26.

Dadić, T. & Tadić, L., (2015), Promjena razine i kakvoće plitkih podzemnih voda opažanih na pokusnom kanalu, Biondić, D, Holjević, D. & Vizner M. eds. *Zbornik radova 6. hrvatske konferencija o vodama*, Opatija, 20.-23. svibnja, Zagreb: Hrvatske vode, pp. 269-277.

Dadić, T., Tadić, L., Bonacci O., (2015), *Utjecaj Drave i Dunava kroz povijest na poplave u Osijeku*, Hrvatske vode, 23 (94), pp. 287-294.

Delleur, J.W., (1999), *The Handbook of Groundwater Engineering*, Boca Raton, U.S.A.: CRC Press LLC.

- Dimkić M.A., (2007), *Samoprečišćavajući efekti filtracije podzemne vode*, Beograd: Zadužbina Andrejević.
- Domenico, P.A. & Schwartz, F.W., (1998), *Physical and Chemical Hydrgeology*, John Wiley & Sons, Inc.
- Dorioz, J.M., Wang, D., Poulenard, J., Trévisan, D., (2006), The effect of grass buffer strips on phosphorus dynamics—A critical review and synthesis as a basis for application in agricultural landscapes in France, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 117, pp. 4–21.
- Dosskey M.G., Vidon, P., Gurwick, N.P., Allan, C.J., Duval, T.P., Lowrance, R. (2009), The role of riparian vegetation in protecting and improving chemical water quality in streams, *Journal of the American Water Resources Association (JAWRA)*, pp. 1-18, DOI: 10.1111/j.1752-1688.2010.00419.x
- El Zehairy, A., (2014), Assessment of lake-groundwater interactions Turawa case, Poland, MsC Thesis, Faculty of Geo-Information Science and Earth Observation of University of Twente, Poland.
- EPA, (1998), *Estimation of Infiltration Rate in the Vadose Zone: Compilation of Simple Mathematical Models*, Volume I, EPA/600/R-97/128a.
- Europska agenciji za okoliš (EEA)- URL: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/annual-average-national-groundwater-nitrate> (posjećeno 15.8.2015.)
- FAO Corporate document repository, (2016), Chapter 3: Crop water needs, URL: www.fao.org (posjećeno 9.2.2016.)
- Filipović, V., (2012), Primjena numeričkog modeliranja u procjeni kretanja vode i koncentracije nitrata u uvjetima hidromorfnih tala, doktorska disertacija, Agronomski fakultet, Zagreb.
- Filipović, V., Petošić, D., Nakić, Z., (2013), Prisutnost nitrata u podzemnim vodama; izvori i procesi, *Hrvatske vode*, 21 (84), pp. 119-128
- Fortier, J., Gagnon, D., Truax, B., Lambert, F., (2010), Nutrient accumulation and carbon sequestration in 6-years-old hybrid poplars in multiclonal agricultural riparian buffer strips, *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 137, pp. 276-287.
- Geoscience Australia, (2010), *Groundwater Quality in Australia and New Zeland: a literature review*, Australian Goverment, Department of the Environment, Water, Heritage and Arts.
- Ghanbarian-Alavijeh, B. Liaghat, A., Huang G., van Genuchten, M. T., (2010), Estimation of the van Genuchten Soil Water Retention Properties from Soil Textural Data, *Pedosphere*, 20(4), pp. 456–465.

- Gjetvaj G., Lončar, G., Malus, D., Ocvirk, E., (2011), Primjeri međutjecaja površinskih i podzemnih voda, *Grđevinar*, 63 (11), pp. 941-951.
- Haas, M.B., Guse, B., Pfannerstill, M., Fohrer, N., (2015), Detection of dominant nitrate processes in ecohydrological modeling with temporal parameter sensitivity analysis, *Ecological Modelling*, 314, pp. 62–72. doi: 10.1016/j.ecolmodel.2015.07.009.
- Habiboellah, F., (2007), Modeling dependencies in Financial Risk Management, Master Thesis, Vrije Universiteit, Amsterdam.
- Han, X., Shao M., Horton, R., (2010), Estimating van Genuchten Model Parameters of Undisturbed Soils Using an Integral Method, *Pedosphere*, 20(1), pp. 55–62.
- Hantush, M.M. & Wang, M., (2003), *Modeling Long-Term Nitrate Base-Flow Loading From Two Agricultural Watersheds*, Proceedings, 2003 AWRA Spring Specialty Conference Agricultural Hydrology and Water Quality, Kansas City, MO, May 12 - 14, 2003.
- Harbaugh, W.A., (2005), *Derivation of the finite-difference equation*, U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Ch. 2.
- Harbaugh, A.W., Banta, E.R., Hill, M.C., McDonald M.G., (2000), Modflow-2000, The U.S. Geological Survey modular ground-water-User guide to modularization concepts and the ground-water flow process, Open file Report 00-92, USGS, Reston, Virginia.
- Helmers, M.J., Isenhardt, T.M., Dosskey, M.G., Dabney, S.M., Strock, J.S., (2008), Buffers and Vegetative Filter Strips, *Agricultural and Biosystems Engineering*, pp. 43-58.
- Heinen, M., Noij, I.G.A.M., Heesmans, H.I.M., van Groenigen, J.W., Groenendijk, P., Thissen, J.T.N.M., (2012), A Novel Method to Determine Buffer Strip Effectiveness on Deep Soils, *Journal of Environmental Quality*, 41, pp. 334-347.
- Hooda, P.S., Edwards, A.C., Anderson, H.A., Miller, A., (2000), A review of water quality concerns in livestock farming areas, *The Science of Total Environment*, 250, pp. 143-167.
- Hrvatska agencija za zaštitu okoliša, URL: <http://www.azo.hr/>. (posjećeno 15.6.2015.)
- Idaho Department of Environmental Quality, (2005), *Catalog of Stormwater Best Management Practices for Idaho Cities and Counties*, Idaho, SAD.
- Jiang, Y. & Somers, G., (2009), Modeling effects of nitrate from non-point sources on groundwater quality in an agricultural watershed in Prince Edward Island, Canada, *Hydrogeology Journal*, 17, pp. 707–724. DOI 10.1007/s10040-008-0390-2.
- Jiang, Y., Nishimura, P., van den Heuvel, M.R., MacQuarrie K.T.B., Crane, C.S., Xing, Z., Raymond, B.G., Thompson, B.L., (2015), Modeling land-based nitrogen loads from groundwater-dominated agricultural watersheds to estuaries to inform nutrient reduction planning, *Journal of Hydrology*, 529, pp. 213–230. doi: 10.1016/j.jhydrol.2015.07.033.

- Jiang, Y., Somers, G., (2009), Modeling effects of nitrate from non-point sources on groundwater quality in an agricultural watershed in Prince Edward Island, Canada, *Hydrogeology Journal*, 17, pp 707–724. DOI 10.1007/s10040-008-0390-2.
- Johnson, S.R., Burchel, M.R., Evans, R.O., Osmond, D.L., Gilliam, J.W., (2013), Riparian buffer located in an upland landscape position does not enhance nitrate-nitrogen removal, *Ecological Engineering*, 52, pp. 252–261.
- Jovanović, M., (1999), Određivanje propusne moći zatravljenih kanala, *Vodoprivreda*, 31, pp. 127-136.
- Jovanović, N.Z., Hon, A., Israel, S., Le Maitre, D., Rusinga, F., Soltau, L., Tredoux, G., Fey, M.V., Rozanov, A., van der Merwe N., (2008), *Nitrate leaching from soils cleared of alien vegetation*, WRC Report No. 1696/1/08.
- Jović, V., (2006), *Osnove hidromehanike*, 1. Izdanje, Zagreb: Element.
- Jungić, D., Husnjak, S., Sraka, M., Bensa, A., Rubinić, V., (2013), Mineralni dušik u tlu i procjednoj vodi u uvjetima intenzivne ratarske proizvodnje na lokaciji Vinokovšćak, *Agronomski glasnik*, 2-3, pp. 87-105.
- Kaluđerović, D., (2009), *3D matematički modeli kretanja podzemnih voda i transporta zagađenja u hidrogeologiji*, AGM knjiga, Beograd.
- Karmakar, S., Simonovic, S.P., (2007), *Flood frequency analysis using copula with mixed marginal distributions*, Project Report No: 055, University of Western Ontario, Department of Civil and Environmental Engineering.
- Klein B., Pahlow, M., Hundecha, Y., Schumann, A., (2010), Probability analysis of hydrological loads for the design of flood control systems using copulas, *Journal of Hydrologic Engineering*, 15(5), pp. 360–369. doi: 10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0000204.
- Kos, Z., (1989), *Hidrotehničke melioracije tla: odvodnjavanje*, Zagreb: Školska knjiga.
- Kumar, C.P., (2015), Modelling of Groundwater Flow and Data Requirements, *International Journal of Modern Sciences and Engineering Technology*, 2 (2), pp. 18-27.
- Lambs, L. & Berthelot, M., (2002), Monitoring of water from the underground to the tree: first results with a new sap extractor on a riparian woodland, *Plant and Soil*, 24 (2), pp. 197-207.
- Lasserre, F., Razack, M., Banton, O. (1999), A GIS-linked model for the assessment of nitrate contamination in groundwater, *Journal of Hydrology*, 224, pp. 81–90.
- Ledoux, E., Gomez, E., Mognet, J.M., Viavattene, C., Viennot, P., Ducharne, A., Benoit, M., Mignolet, C., Schott, C., Mary, B., (2007), Agriculture and groundwater nitrate contamination in the Seine basin. The STICS–MODCOU modelling chain, *Science of the Total Environment*, 375, pp. 33–47. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.12.002.

- Leeds-Harrison, P.B., Quinton, J.N., Walker, M.J., Sanders, C.L., Harrod, T., (1999), Grassed buffer strips for the control of nitrate leaching to surface in headwater catchments, *Ecological Engineering*, 12, pp. 299-313.
- Lončarić, Z. ed., (2014), *Plodnost i opterećenost tala u pograničnom području*, Poljoprivredni fakultet u Osijeku.
- Mander, Ü., Tournebize, J., (2015), *Riparian Buffer Zones: Functions and Dimensioning*, Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier Inc.
- Madison, R.J. & Burnett, J.O., (1985), *Overview of the occurrence of nitrate in ground water of the United States*, U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2275, Washington.
- Malus, D. & Vouk, D., (2012), *Priručnik za učinkovitu primjenu biljnih uređaja za pročišćavanje sanitarnih otpadnih voda*, Sveučilište u Zagrebu, Građevinski fakultet, Zagreb.
- Matiatos, I., (2016), Nitrate source identification in groundwater of multiple land-use areas by combining isotopes and multivariate statistical analysis: A case study of Asopos basin (Central Greece), *Science of the Total Environment*, 541, pp. 802–814. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.134.
- McDonald, M.G. & Harbaugh, A.W., (1988), *A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model*, Report 06-A1, U.S. Geological Survey Publication.
- Mehdi, B., Ludwig, R., Lehner, B., (2015), Evaluating the impacts of climate change and crop land use change on streamflow, nitrates and phosphorus: A modeling study in Bavaria, *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 4, pp. 60–90. doi: 10.1016/j.ejrh.2015.04.009.
- Mehl, S. & Hill, M.C., (2010), Grid-size dependence of Cauchy boundary conditions used to simulate stream-aquifer interactions, *Advances in Water Resources*, 33, pp. 430-442. doi:10.1016/j.advwaters.2010.01008.
- Menció, A., Mas-Pla, J., Otero, N., Regàs, O., Boy-Roura, M., Puig, R., Bach, J., Domènech, C., Zamorano, M., Brusi, D., Folch, A., (2016), Nitrate pollution of groundwater; all right...,but nothing else?, *Science of the Total Environment*, 539, pp. 241–251. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.151.
- Merritt, M.L. & Konikow, L.F., (2000), *Documentation of a Computer Program to Simulate Lake-Aquifer Interaction Using the MODFLOW Ground-Water Flow Model and the MOC3D Solute-Transport Model*, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigation Report 00-4167, Tallahassee, Florida.
- Molénat, J. & Gascuel-Oudou, C., (2002), Modelling flow and nitrate transport in groundwater for the prediction of water travel times and of consequences of land use evolution on water quality, *Hydrol. Process*, 16, pp. 479–492. DOI: 10.1002/hyp.32
- Nadilo, B., (2012), Nova akumulacija u slivu rijeke Vuke, *Građevinar*, 64 (10), pp. 833-844.

Nemčić-Jurec, J. & Vadla, D., (2010), Nadziranje nitrata u vodi za piće na području Koprivničko-križevačke županije, *Acta Med Croatica*, 64, pp. 375-381.

Niswonger, R.G., Panday, S., Ibaraki, M., (2011), MODFLOW-NWT, A Newton Formulation for MODFLOW-2005, Chapter 37 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.

Nitratna direktiva-91/676/EEZ

Nolan, B.T. & Kerie, J.H., (2006), Vulnerability of Shallow Groundwater and Drinking-Water Wells to Nitrate in the United States, *Environ. Sci. Technol.* 40, pp. 7834-7840.)

Nosseto, M.D., Jobbágy, E.G., Jackons, R.B., Sznaider, G.A., (2009), Reciprocal influence of crops and shallow ground water in sandy landscapes of the Inland Pampas, *Field Crops Research*, 113, pp. 138-148.

Odluka o određivanju ranjivih područja u Republici Hrvatskoj, NN br. 130/2010

Pachepsky, Y., Timlin, D., Rawls, W., (2003), Generalized Richards' equation to simulate water transport in unsaturated soils, *Journal of Hydrology*, 272, pp. 3–13.

Peña-Haro, S., (2009), A hydro-economic modeling framework for optimal management of groundwater nitrate pollution from agriculture, PhD Thesis, Instituto de Ingeniería del Agua y Medio Ambiente Universidad Politécnica de Valencia, Spain.

Peña-Haro, S., Pulido-Velazquez, M., Llopis-Albert, C., (2011), Stochastic hydro-economic modeling for optimal management of agricultural groundwater nitrate pollution under hydraulic conductivity uncertainty, *Environmental Modelling & Software*, 26, pp. 999-1008. doi:10.1016/j.envsoft.2011.02.010.

Pisciotta, A., Cusimano, G., Favara, R., (2015), Groundwater nitrate risk assessment using intrinsic vulnerability methods: A comparative study of environmental impact by intensive farming in the Mediterranean region of Sicily, Italy, *Journal of Geochemical Exploration*, 156, pp. 89-100. doi: 10.1016/j.gexplo.2015.05.002

Pravilnik o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, NN br. 56/2013.

Pravilnik o tehničkim, gospodarskim i drugim uvjetima za uređenje sustava melioracijske odvodnje, te osnovama za tehničko i gospodarsko održavanje sustava (1997) Narodne novine 107/95, Zagreb

Rimkus, A., (2000), Conveyance calculation for channels overgrown with grass by applying hydraulic equivalent thickness of grass layer, *Journal of Water and Land Development*, 4, pp. 123-135.

- Rimkus, A., Lamsodis, R. & Vaikasas S., (2003), Naturalization of Drainage Channels in Lithuania and Possibilities of Their Maintenance as Water Recipients, *Nordic Hydrology*, 34 (5), pp. 493-506.
- Rodriguez-Galiano, V., Mendes, M.P., Garcia-Soldado, M.J., Chica-Olmo, M., Ribeiro, L., (2014), Predictive modeling of groundwater nitrate pollution using Random Forest and multisource variables related to intrinsic and specific vulnerability: A case study in an agricultural setting (Southern Spain), *Science of the Total Environment*, 476–477, pp. 189–206. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.001.
- Rolle et al., (2011), Dealing with Contaminated Sites, Springer Science+Business Media B.V., Ch. 19.
- Rutkoviene, V., Kusta, A., Česonienė, L., (2005), Environmental Impact on Nitrate Levels in the Water of Shallow Wells, *Polish Journal of Environmental Studies*, 14 (5), pp. 631-637.
- Ružinski N. & Anić Vučinić, A., (2010), *Obrada otpadnih voda biljnim uređajima*, Hrvatska sveučilišna naknada, Zagreb.
- Saghravani, S.R. & Mustapha, S., (2011), Prediction of Contamination Migration in an Unconfined Aquifer with Visual MODFLOW: A Case Study, *World Applied Sciences Journal*, 14 (7), pp. 1102-1106.
- Selim, H.M. & Ma, L., (1998), *Physical Nonequilibrium in Solids-Modeling Approach*, Ann Arbor Press, Chelsea Michigan.
- Shah, N., Nachabe, M., Ross, M., (2007), *Extinction Depth and Evapotranspiration from Ground Water under Selected Land Covers*, *Ground Water*, 45 (3), pp. 329-338.
- Ślawiński, C., Witkowska-Walczak, B., Walczak, R.T., (2004), *Determination of water conductivity coefficient of soil porous media*, Institute of Agrophysics PAS, Lublin.
- Spahr, N.E., Dubrovsky, N.M., Gronberg, J.M., Franke, O.L., Wolock, D.M., (2010), *Nitrate loads and concentrations in surface-water base flow and shallow groundwater for selected basins in the United States, water years 1990–2006*, U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5098, 39 p.
- Spalding, R.F. & Exner, M.E., (1993), Occurrence of Nitrate in Groundwater-A Review, *J. Environ. Qual.*, 22, pp. 392-402.
- Sraj, M., Bezak, N., Brilly, M., (2015), Bivariate flood frequency analysis using the copula function: A case study of the Litija station on the Sava River, *Hydrological Process*, 29 (2), pp. 225-238. doi: 10.1002/rrr.3450010103.
- Stuart, M.E., Gooddy, D.C., Bloomfield, J.P., Williams, A.T., (2011), A review of the impact of climate change on future nitrate concentrations in groundwater of the UK, *Science of the Total Environment*, 409, pp. 2859-2873.

- Swartjes, F.A. & Grima J., (2011), *Dealing with Contaminated Sites*, Springer Science+Business Media B.V., Ch. 17.
- Takounjou, A.F., Kuitcha, D., Fantong, W.Y., Ewodo, M.G., (2013), Assessing Groundwater Nitrate Pollution in Yaoundé, Cameroon: Modelling Approach, *World Applied Sciences Journal*, 23 (3), pp. 333-344. DOI: 10.5829/idosi.wasj.2013.23.03.321.
- Tesfaye, A., (2009), *Steady-state groundwater flow and contaminant transport modelling of Akaki wellfield and its surrounding catchment (Addis Ababa, Ethiopia)*, PhD Thesis, International Institute for geo-information science and earth observation, Enschede, The Netherlands.
- Trajković, S., (2009), *Metode proračuna potreba za vodom u navodnjavanju*, Građevinsko-arhitektonski fakultet Univerziteta u Nišu, Niš.
- Tušar, B., (2009), *Pročišćavanje otpadnih voda*, Kigen d.o.o., Zagreb.
- Tziatzios, G., Sidiropoulos P., Vasiliades L., Mylopoulos N., Loukas A., (2015), *Simulation Of Nitrate Contamination In Lake Karla Aquifer*, Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology Rhodes, Greece, 3-5 September 2015.
- Urumović, K., (2003), *Fizikalne osnove dinamike podzemnih voda*, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb.
- U.S. EPA: *Basic Information about Nitrate in Drinking Water*, URL: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/nitrate.cfm> (posjećeno 15.8.2015.)
- U.S. Geological Survey: *Nitrogen and Water*, URL: <http://water.usgs.gov/edu/nitrogen.html>, (posjećeno 17.8.2015.)
- U.S. Geological Survey, (2007), *Nitrate Fate and Transport Simulation Models*, Scientific Investigations Report, 2007–5237. URL: <http://pubs.usgs.gov/sir/2007/5237/section4.html>, (posjećeno 30.11.2015.).
- Wang, L., Duggin, J.A., Nie, D., (2012), Nitrate and nitrogen reduction by established tree and pasture buffer strips associated with a cattle feedlot effluent disposal area near Armidale, NSW Australia, *Journal of Environmental Management*, 99, pp. 1-9. doi:10.1016/j.jenvman.2012.01.008.
- Wetlands International, (2003), *The use of constructed wetlands for wastewater treatment*, Wetlands International-Malaysia Office, Selangor, Malaysia.
- Wheeler, D.C., Nolan, B.T., Flory, A.R., DellaValle, C.T., Ward, M.H., (2015), Modeling groundwater nitrate concentrations in private wells in Iowa, *Science of the Total Environment* 536, pp. 481–488. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.07.080.
- Nolan, B.T., Fienen, M.N., Lorenz, D.L. (2015), A statistical learning framework for groundwater nitrate models of the Central

Valley, California, USA, *Journal of Hydrology*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.10.025>.

van Genuchten, M.T., (2014), *The Use of Numerical Flow and Transport Models in Environmental Analyses*, Springer International Publishing: Switzerland, Ch. 15, doi 10.1007/978-3-319-06013-2_15.

Vidaček, Ž., Sraka, M., Čoga, L., Mihelić, A., (1999), Nitrates, Heavy Metals and Herbicides in Soil and Waters of Karašica-Vučica Catchment Area, *Agriculturae Conspectus Scientificus (Poljoprivredna znanstvena smotra)*, 64 (2), pp. 143-150.

Vidon, P.G.H. & Hill, A.R., (2004), Landscape controls on nitrate removal in stream riparian zones, *Water Resources Research*, 40, W03201, doi: 10.1029/2003WR002473.

Vose, D., (2010), Fitting distributions to data and why you are probably doing it wrong, URL: www.vosesoftware.com (posjećeno 20.6.2016.)

Zhang, H. & Hiscock, K.M., (2011), Modelling the effect of forest cover in mitigating nitrate contamination of groundwater: A case study of the Sherwood Sandstone aquifer in the East Midlands, UK, *Journal of Hydrology*, 399, pp. 212–225. doi: 0.1016/j.jhydrol.2010.12.042.

Zheng, C., Hill, M.C., Cao, G., Ma, R., (2012), MT3DMS: Model Use, Calibration, And Validation, *Soil & Water Division of ASABE*, 55(4), pp. 1549-1559.

www.ecotech-bonn.de (posjećeno 14.1.2016.)

*** (2011) Studija vodnogospodarskog uređenja sliva rijeke Vuke, Institut IGH d.d., Zagreb

*** (2000) Corine Land Cover 2000 Hrvatska

*** (2003) Kanal Bobotski, geodetski snimak izvedenog stanja, Mijaković, Ž. Vinkovci/Osijek.

*** (1988) Idejno hidrološki projekt odvodnih kanala na ukupnom slivu rijeke Vuke, Vodoprivredna radna organizacija Zagreb, OOUR Projekt, Zagreb.

*** (1997) Glavni projekt uređenja Poganičko-kravičkog kanala km 4000-km 18+000, Vuka d.o.o. za vodno gospodarstvo i građevinarstvo, Osijek.

10. Popis tablica

Tablica 1.1 Popis procesa i glavnih čimbenika u procesu kruženja dušika (Jovanović et al., 2008).....	3
Tablica 4.1 Vrijednosti hidrauličke vodljivosti za različite sedimentne materijale (Bačani, 2006; Domenico & Schwartz, 1998).....	22
Tablica 4.2 Računalni programi korišteni za modeliranje strujanja podzemnih voda (Kumar, 2015).....	38
Tablica 5.1 Ulazni podatci za konceptualni model	60
Tablica 5.2 Vrijednost dubine slabljenja u [cm] obzirom na vrstu tla i tip pokrova (Shah et al., 2007).....	62
Tablica 5.3 Definirane vrijednost dubina slabljenja za poligone	63
Tablica 5.4 Popis parametara potrebnih za simulaciju preko MT3DMS paketa.....	71
Tablica 5.5 Koncentracije nitrata korištene u modelu.....	75
Tablica 6.1 Piezometri korišteni za kalibraciju modela	79
Tablica 6.2 Rezultati nakon kalibracije po piezometrima.....	81
Tablica 6.3 Parametri modela korišteni u procesu kalibriranja.....	83
Tablica 6.4 Vrijednosti za parametarsku analizu	85
Tablica 6.5 Piezometri korišteni za kalibraciju pronosa nitrata	94
Tablica 6.6 Piezometri korišteni za kalibraciju pronosa nitrata	96
Tablica 6.7 Parametri korišteni u procesu kalibracije	98
Tablica 6.8 Odstupanja između izmjerenih i izračunatih vrijednosti po piezometrima dobivena variranjem konstante brzine reakcije prvog reda	107
Tablica 6.9 Osnovni statistički parametri nizova koncentracije nitrata (mg/l)	111
Tablica 6.10 Analiza koncentracije nitrata po parovima piezometara	120
Tablica 6.11 Koeficijenti korelacije za neparno označene piezometre	121
Tablica 6.12 Koeficijenti korelacije za parno označene piezometre.....	122
Tablica 6.13 Koeficijenti korelacije za neparno označene piezometre dobiveni Normalnom kopulom.....	125

Tablica 6.14 Koeficijenti korelacije za parno označene piezometre dobiveni Normalnom kopulom.....	128
--	-----

11. Popis slika

Slika 1.1 Kruženje dušika u prirodi (Stuart et al., 2011).....	2
Slika 1.2 Zabilježene koncentracije nitrata u podzemnim vodama zemalja Europske unije za 2008. godinu (EEA, http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/annual-average-national-groundwater-nitrate).....	5
Slika 1.3 Ranjiva područja na onečišćenje nitratima na teritoriju Republike Hrvatske (NN 130/2012)	6
Slika 2.1 Korijenski sustav močvarnih biljaka (Wetlands International, 2003).....	12
Slika 2.2 Pojednostavljeni prikaz procesa pretvorbe dušika u biljnim uređajima (Bastviken, 2006).....	13
Slika 2.3 Moguće kombinacije obalnih zaštitnih pojaseva (Mander & Tournebize, 2015 prema Hefting, 2003)	14
Slika 4.1 Strujna cijev u 3D prostoru (Bear & Cheng, 2010)	20
Slika 4.2 Rapodjela vode i tlaka u uvjetima različite saturiranosti (Bear & Cheng, 2010)	24
Slika 4.3 Retencijske krivulje vode za pjeskovita, ilovasta i glinovita tla (www.ecotech-bonn.de).....	26
Slika 4.4 Disperzija uslijed a) i b) mehaničke disperzije i c) molekularne difuzije (Bear & Cheng, 2010)	30
Slika 4.5 Prikaz utjecaja različitih faktora na brzinu strujanja (Rolle et al., 2011).....	31
Slika 4.6 Prikaz konceptualnih procesa i čimbenika koji utječu na pronos nitrata (Almasri & Kaluarachchi, 2007)	34
Slika 5.1 Položaj slivnog područja rijeke Vuke	42
Slika 5.2 Sliv sa svojim vodotocima, dravskim i dunavskim podslivom.....	43
Slika 5.3 Nadmorske visine na slivnom području Vuke	44
Slika 5.4 Namjena površina prema CLC nomenklaturi za područje sliva rijeke Vuke	45
Slika 5.5 Prenamjena površina prema CLC nomenklaturi za područje sliva rijeke Vuke od 2006. do 2012. godine.	46
Slika 5.6 Srednja godišnja temperatura zraka za razdoblje od 1961. do 2015. god. za Osijek s polinom. ulaznim trendom srednjih god. temperatura zraka.....	47
Slika 5.7 Srednje mjesečne temperatura zraka za razdoblje od 1961. do 2015. god. za Osijek	47

Slika 5.8 Ukupne godišnje visine oborina za razdoblje od 1961. do 2015. god. za Osijek	48
Slika 5.9 Srednje mjesečne visine oborina za razdoblje od 1961. do 2015. god. za Osijek	48
Slika 5.10 Srednje mjesečne vrijednosti referentne ET za Osijek	49
Slika 5.11 Pedološka karta Osječko-baranjske županije s naznačenom granicom sliva (Lončarić, 2014)	50
Slika 5.12 Pedološka karta Vukovarsko-srijemske županije s naznačenom granicom sliva (Lončarić, 2014)	51
Slika 5.13 Kanal Pumpa Orlovnjak s naznačenom lokacijom piezometara (Dadić & Tadić, 2015).....	56
Slika 5.14 Pedološki profil tla na pokusnoj dionici kanala (Dadić & Tadić, 2015).....	56
Slika 5.15 Dionica kanala prije i poslije košnje tijekom lipnja i srpnja 2014. god. (Dadić & Tadić, 2015)	57
Slika 5.16 Elementi konceptualnog modela slivnog područja rijeke Vuke	60
Slika 5.17 Konceptualne razine korištene za simulaciju evapotranspiracije (Banta, 2000)	62
Slika 5.18 Poligoni s naznačenim brojem za definiranje dubine slabljenja	63
Slika 5.19 Nelinearna segmentna krivulja korištena u modelu	65
Slika 5.20 Prikaz visina slojeva terena s naznačenim poprečnim presjekom (a-1.sloj, b-2.sloj, c-3.sloj, d-poprečni presjek).....	66
Slika 5.21 Lokacije piezometara korištenih za kalibraciju	67
Slika 5.22 Vodostaji rijeke Drave korišteni u modelu	68
Slika 5.23 Vodostaji rijeke Dunav korišteni u modelu	68
Slika 5.24 Vodostaji i protoci rijeke Vuke korišteni u modelu	68
Slika 5.25 Vodostaji i protoci Bobotskog kanala korišteni u modelu	69
Slika 5.26 Vodostaji i protoci Poganovačko-kravičkog kanala korišteni u modelu	69
Slika 5.27 Vrijednosti infiltracije korištene u modelu s naznačenim oborinama za isto razdoblje	70
Slika 5.28 Vrijednosti evapotranspiracije korištene u modelu	70
Slika 5.29 Poljoprivredne površine na području sliva koje predstavljaju izvore onečišćenja nitrata	72

Slika 5.30 Položaj piezometara za kalibraciju modela pronosa nitrata.....	73
Slika 5.31 Područje obuhvata manjeg modela	74
Slika 5.32 Dostupne vrste kopula u ModelRisk-u.....	76
Slika 6.1 Početne razine podzemnih voda.....	78
Slika 6.2 Rezultati prve simulacije stacionarnog strujanja	79
Slika 6.3 Odnos izračunatih i izmjerenih vrijednosti razina podzemnih voda na piezometrima	80
Slika 6.4 Rezultati stacionarnog strujanja nakon kalibracije (a-1.sloj; b-2.sloj, c-3.sloj).....	82
Slika 6.5 Rezultati stacionarnog strujanja nakon kalibracije-poprečni presjek u smjeru zapad-istok	83
Slika 6.6 Procjeđivanje iz vodotoka i akumulacije u podzemlje.....	85
Slika 6.7 Rezultati parametarske analize.....	86
Slika 6.8 Razine podzemne vode (RPV) u srpnju 2010. godine	87
Slika 6.9 Razine podzemne vode (RPV) u srpnju 2010. godine-poprečni presjek u smjeru zapad-istok	88
Slika 6.10 Razine podzemne vode (RPV) u ožujku 2012. godine	88
Slika 6.11 Razine podzemne vode (RPV) u ožujku 2012. godine-poprečni presjek u smjeru zapad-istok	89
Slika 6.12 Osciliranje razine podzemne vode s gore naznačenim lokacijama.....	90
Slika 6.13 Razine podzemne vode u lipnju 2014. godine-ulaz u MT3DMS model	91
Slika 6.14 Početne koncentracije nitrata na području sliva.....	91
Slika 6.15 Usporedba a) koncentracija nitrata s b) kartom ranjivih područja.....	92
Slika 6.16 Udio šumske vegetacije za područje sliva rijeke Vuke prema CLC nomenklaturi. 93	
Slika 6.17 Odnos izmjerenih i izračunatih koncentracija nitrata.....	95
Slika 6.18 Koncentracije nitrata dobivene nakon kalibracijskog postupka (a-1.sloj, b-2.sloj, c-3. sloj).....	97
Slika 6.19 Pronos nitrata kroz slojeve tla s naznačenim datumima	99
Slika 6.20 Prikaz koncentracija nitrata za prvi sloj (vremenski inkrement: 2 godine)	101

Slika 6.21 Odnos konstante brzine reakcije prvog reda i izračunatih koncentracija nitrata ..	102
Slika 6.22 Odnos poroznosti vodonosnika i izračunatih koncentracija nitrata	103
Slika 6.23 Odnos ulazne i izračunate koncentracija nitrata	103
Slika 6.24 Odnos početne i izračunate koncentracija nitrata.....	104
Slika 6.25 Početne razine vode dobivene konverzijom modela cijelog slivnog područja	105
Slika 6.26 Početne koncentracije nitrata izmjerene u lipnju 2014. godine	106
Slika 6.27 Rezultati za rujan 2014. godine-1. sloj modela.....	106
Slika 6.28 Rezultati za rujan 2014. godine-poprečni presjek.....	107
Slika 6.29 Rezultati nakon kalibracije-1. sloj	109
Slika 6.30 Rezultati nakon kalibracije-poprečni presjek.....	109
Slika 6.31 Usporedba raspodjele koncentracija za a) vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda 0,001, b) vrijednost konstante brzine reakcije prvog reda 0,018	110
Slika 6.32 Zabilježene koncentracije nitrata od lipnja 2014. do lipnja 2016. godine u plitkim piezometrima s naznačenim količinama oborina	112
Slika 6.33 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-1 i P-2	113
Slika 6.34 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-3 i P-4	113
Slika 6.35 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-5 i P-6	113
Slika 6.36 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-8	114
Slika 6.37 Koncentracije nitrata i razine podzemne vode za piezometre P-9 i P-10	114
Slika 6.38 Frekvencije pojavljivanja koncentracija nitrata većih od 30 mg/l	115
Slika 6.39 Frekvencije pojavljivanja koncentracija nitrata manjih od 5 mg/l.....	116
Slika 6.40 Koncentracije nitrata u 2014. godini	116
Slika 6.41 Koncentracije nitrata u 2015. godini	117
Slika 6.42 Koncentracije nitrata u 2016. godini	117
Slika 6.43 Koncentracije nitrata i njihova razlika za piezometre P-1 i P-2.....	118
Slika 6.44 Koncentracije nitrata i njihova razlika za piezometre P-3 i P-4.....	118
Slika 6.45 Koncentracije nitrata i njihova razlika za piezometre P-5 i P-6.....	119

Slika 6.46 Koncentracije nitrata i njihova razlika za piezometre P-9 i P-10.....	119
Slika 6.47 Histogram s naznačenom Beta4 distribucijom za niz koncentracija nitrata zabilježen na neparnim piezometrima.....	124
Slika 6.48 Histogram s naznačenom LogTriangle distribucijom za niz razina podzemnih voda zabilježen na neparnim piezometrima.....	124
Slika 6.49 Histogram s naznačenom Burr distribucijom za niz oborina.....	125
Slika 6.50 Histogram s naznačenom Beta4 distribucijom za niz koncentracija nitrata zabilježen na parnim piezometrima.....	127
Slika 6.51 Histogram s naznačenom Pearson5 distribucijom za niz razina podzemnih voda zabilježen na parnim piezometrima.....	127
Slika 6.52 Vrijednosti dobivene kopulom (plavo označeno) i ulazni podatci (crveno označeno)	129
Slika 6.53 Vrijednosti dobivene kopulom (plavo označeno) i ulazni podatci (crveno označeno)	130
Slika 6.54 Vjerojatnosti koincidencije koncentracije nitrata i razina podzemne vode	132
Slika 6.55 Histogram vrijednosti koncentracije nitrata	133

Životopis

Tamara Dadić rođena je u Radini, Banovići, Bosna i Hercegovina. Srednju školu Valpovo, smjer opća gimnazija, završava 2005. godine odličnim uspjehom. Iste godine upisuje Građevinski fakultet u Osijeku. Za akademsku godinu 2005./2006. dobiva Dekanovu nagradu za najbolji uspjeh na prvoj godini preddiplomskog studija. 2008. godine završava isti studij i stječe titulu sveučilišna prvostupnica inženjerka građevinarstva. Iste godine upisuje diplomski studij na Građevinskom fakultetu Osijek. Dobitnica je Dekanovih nagrada za akademsku godinu 2008./2009. i akademsku godinu 2009./2010. za izvrstan uspjeh. Također, dobiva nagradu Lions kluba za uspjeh na studiranju u akademskoj godini 2008./2009. i Rektorovu nagradu za uspjeh u akademskoj godini 2009./2010. Diplomski studij završava 2010. godine obranom diplomskog rada za koji je dobila nagradu Hrvatskih voda za najbolji diplomski rad iz područja hidrotehnike. Stječe titulu magistra inženjerka građevinarstva.

Na Građevinskom fakultetu Osijek zapošljava se na radno mjesto asistenta 2010. godine na Zavodu za hidrotehniku i zaštitu okoliša. Te godine upisuje poslijediplomski doktorski studij na istom fakultetu. Do sada ima objavljena tri izvorna znanstvena rada citiranih u Current Contents bazi te šest znanstvenih radova objavljenih u drugim časopisima. Sudjelovala je na tri međunarodne i jednoj domaćoj konferenciji.

Bila je voditeljica internog znanstvenoistraživačkog projekta Utjecaj održavanja hidromelioracijskih sustava površinske odvodnje na plitke podzemne vode sliva Drave i Dunava. Sudjelovala je u provođenju projekta Research of River-Port Sediment and its Potential use in Civil Engineering financiranog od strane EU Strategy for the Danube Region te sudjeluje kao istraživač u internom projektu Građevinskog fakulteta Osijek Utjecaj melioracijskih kanala na pronos onečišćenja nitratima i zadržavanje onečišćenja u nanosu kanala. Bila je i član tima koji je osvojio 1. mjesto na internom natječaju Sveučilišta J.J.Strossmayera za izradu tipskog rješenja za samoodržive module – kioske.

Članica je Hrvatskog društva za odvodnju i navodnjavanje.